

compound
having an oxetane ring, e.g. a compound of formula I [Z is O or S;
is H, R, a 1-6C (perfluoro)alkyl, a 6-8C aryl, etc.; R<SP>2</SP> is
R<SP>1</SP>

SOLUTION: This photocurable resin composition comprises (A) a
compound
having an oxetane ring, an epoxy-containing compound and a cationic
photopolymerization
initiator.
shaping
in a short time, having small curing shrinkage and capable of
developing high
toughness and dimensional accuracy by curing, by including a compound

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of

ABSTRACT:
INT-CL (IPC): C08G059/68, B29C067/00, C08G065/18, G03F007/038

APPL-DATE: December 13, 1996

APPL-NO: JP08352893

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME
JSR CORP
NIPPON TOKUSHU COATING KK
COUNTRY
N/A
N/A

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
YAMAMURA, TETSUYA
WATANABE, TAKESHI
TAKEUCHI, AKIRA
UKAJI, TAKASHI

PUBN-DATE: June 23, 1998

TITLE:
PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL
THREE-DIMENSIONAL SHAPING

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10168165 A

PAT-NO: JP410168165A

H, a 1-6C alkyl, a 2-6C alkenyl, a 6-8C aryl, etc.; R<SP>2</SP> is H, a 1-6C alkyl, a 2-6C alkenyl, a 6-8C aryl, etc.] or a compound of formula II [R<SP>3</SP> is a 1-20C (branched) alkylene, a 1-20C (branched) poly(alkyleneoxy), etc.], (B) an epoxy-containing compound (e.g. having 1,000 to 20,000 number-average molecular weight in gel permeation chromatography) and (C) a cationic photopolymerization initiator, e.g. in a weight ratio of 30-97wt.%, 3-50wt.% and 0.1-10wt.%, respectively.

COPYRIGHT: (C) 1998, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号

特開平10-168165

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl. ⁸	C 08 G 59/68	C 08 G 59/68	F I
	B 29 C 67/00	B 29 C 67/00	C 08 G 59/68
	C 08 G 65/18	C 08 G 65/18	C 03 F 7/038
	G 03 F 7/038	G 03 F 7/038	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 P D (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平8-352883	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成8年(1996) 12月13日	ジェイエスアール株式会社	東京都中央区築地2丁目11番24号
		(71) 出願人	592109732
		日本特殊コーティング株式会社	東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72) 発明者	山村 哲也
		成コム株式会社内	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
		(72) 発明者	渡辺 徹
		成コム株式会社内	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
		(74) 代理人	弁護士 岩見谷 周志
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 光照射によって速やかに硬化し、そのため造形が短時間で終了し、得られる硬化物が高い剛性を有し、かつ、硬化収縮が小さい高い寸法精度の高い立体形状物を得ることができる、光学的立体造形に適した光硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) オキセタン環を有する化合物、(B) エポキシ基含有化合物、および (C) カチオン性光重合開始剤を含有する光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物。

-228413号公衆参照)。

【500】

【光明が解決しようとする課題】しかし、このような立
体造形法に使用される光硬化性樹脂組成物には、効率的
な光造形を行なう観点から、粘度が低く直ちに平滑な液
面を形成することができるとともに、光照射によって迅
速に変化することが要求される。また、当該光硬化性樹
脂組成物には、立体形状物を構成する硬化物を膨潤させ
るものでないこと、光硬化時の硬化収縮に起因する反

【0006】さらに、光学的立体造形法により得られる立体形状物は、ディスプレイを模倣するためのモデル、機能確認のための試作品、型のアスターなどとして用いられるが、特に機能確認の試作品として用いる立体形状物には、設計図に忠実な加工が高い精度で施されていること、使用条件に耐え得る十分な機械的強度、靱性、耐熱性、耐湿性を有していることなどが要求される。

【0007】しかしながら、従来公知の樹脂組成物上記の要求を十分満足させるものではなく、例えば、上記〔4〕のケラテン(×タ)アクリレート、オリゴエスチル(×タ)アクリレート、エポキシ(×タ)アクリレート等の光ラジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物を光造形して得られる立体形状物には、硬化収縮に起因する残留ひずみのために、当該立体形状物が経時的に変形(反り、引け、張出部の持ち上がり)するとい問題がある。このような経時的変形による問題は、入力C-A-Dデータの補正などによってある程度解決することができるが、最近における形状の複雑化、微細化、使用環境の多様化に伴い、入力C-A-Dデータの補正によっては

【0008】また、(ロ)のエポキシ化合物を含有する光カチオン重合性有機化合物を含有する樹脂組成物を使用し、光造形を行う場合、樹脂液の光硬化速度が光ラジカル重合性樹脂組成物に比較して遅く、造形に要する時間が長いという欠点を有する。さらに、従来公知のエポキシ化合物を含有する光カチオン重合性樹脂組成物を使用して得られる立体形状物は、機能確認の試作品などに要求される靱性を十分に備えていない。

【0009】また、[ハ]の光シカル重合性化合物で
ある例えは(メタ)アクリレートモノマーとカチオン重
合性化合物であるエポキシ化合物とのハイブリッド型光
硬化性樹脂組成物でも十分な光硬化速度を得ることがで
きない。

【0010】本発明は、以上のような従来技術の問題を解決するためになされたものである。

【0011】本発明の目的は、光照射によって速やかに硬化するための造形が短時間で終了し、硬化収縮が小さい上に得られる硬化物が高い靱性を有し、かつ、高い寸法精度を有する光学的立体造形用樹脂組成物を提供するこ

【附註】

【請求項1】 (A) オキセチン環を有する化合物、

(B) 工業キミ含有化合物、および (C) カチオン性

重合開始剤を含有する光学の立体造形用光硬化性樹脂組成物。

【自體の増進の施設】

【1000】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物に関する。

[2000]

【従来の技術】近年、光硬化性の液状物質に選択的に光

【0003】この光学的立体造形法の代表的な例を説明すると、容器内に収容された光硬化性の液体物質（光硬化性樹脂組成物）の液面に、紫外線レーザなどの光を選択的に照射することにより、所定のパターンを有する硬化的樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層の上に、一部分の光硬化性樹脂組成物を供給し、その液面に選択的に光を照射することにより、先行して形成された硬化樹脂層上にこれと連続するよう新しい硬化樹脂層を一体的に積層形成する。そして、光が照射されるパターンを硬化させながら、あるいは変化させずに、上記の工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体的形状物が形成される。この光学的立体造形法は、目的とする立体的形状物の形状が複雑なものであっても、容易にしかも短時間で得ることができ、するために注目されている。

【0004】従来において、光学的立体造形法に使用される光硬化性樹脂組成物としては、下記【1】～【8】のような樹脂組成物が公知である。

(例) フジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物 (例)
 ト、チオールおよびエニル化合物、感光性ポリイミドなど
 (X₂) アクリレート、エポキシ (X₃) アクリル
 (Y₁) カルボン酸、アクリレート、オリゴエステル

（以下特開平1-204915号公報、特開平2-208305号公報、特開平3-160013号公報参照）。

(ロ) エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラク
トン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル

化合物、スビロオルソエスチル化合物、ヒニルエーテル化合物などのカチオン重合性有機化合物を含有する樹脂

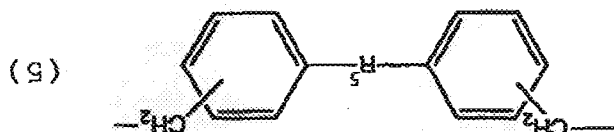
(ハ) ラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物（例えば特開平1-213304号公報参照）。

化合物とを含有する樹脂組成物（例へば特開平2-28261号公報、特開平2-75618号公報、特開平6

* 個のアリル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素原子数1~4個のアロコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシ基、カルボキシ基、またはカルバモイル基であり、x は1~4の整数である。

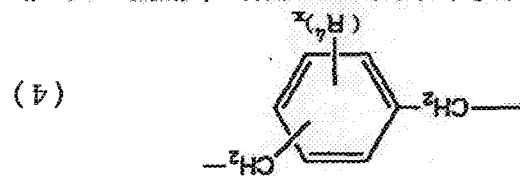
【0021】

【化5】



エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4*

一般式(4)において、R¹は、水素原子、メチル基、

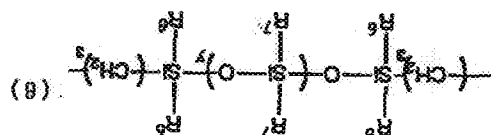


(4)

【0022】

一般式(5)において、R⁵は、酸素原子、硫黄原子、メチル基、-NH-、-SO-、-SO₂、-C(CF₃)₂または-C(CH₃)₂-である。

【化6】



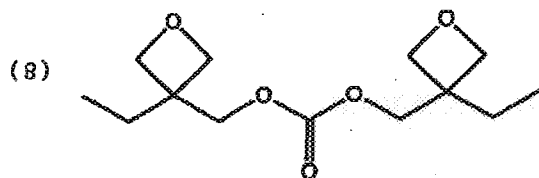
(8)

20

【0025】

【化8】

* 一般式(7)において、R⁸は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4個のアロキル基、フェニル基、ナフチル基、フェニル基、フェニル基等の炭素原子数6~18のアリール基である。zは、0~100の整数である。例としては、下記式(8)、(9)および(10)で示される化合物等が挙げられる。



(8)

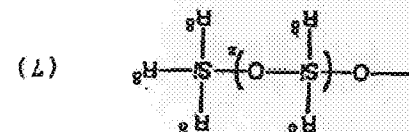
【化9】

30

一般式(6)において、R⁸は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4個のアロキル基、フェニル基、ナフチル基、フェニル基等の炭素原子数6~18のアリール基である。yは、0~200の整数である。R⁷は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1~4個のアロキル基、フェニル基、ナフチル基、フェニル基等の炭素原子数6~18のアリール基である。R⁶は、水素原子、メチル基、

【0023】

【化7】



(7)

*



(9)

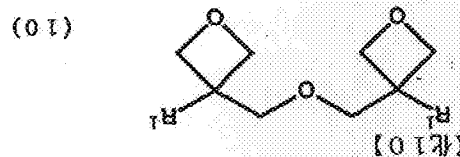
* 式(10)において、R¹は、前記一般式(2)におけ

る定義の通りである。

【0026】3個以上のオキセタン環を有する化合物と

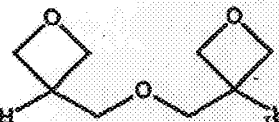
しては、下記一般式(11)で示される化合物等が挙げ

* 【化11】



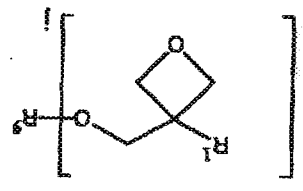
(10)

【化10】



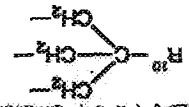
(5)

(11)

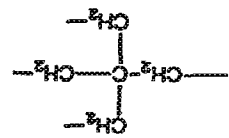


一般式(11)において、R¹は、前記一般式(2)における定義の通りである。R⁹は、3~10個の有機基を示し、例えば下記式(12)~(14)で示される基等の炭素原子数1~30の分枝状または線状のアルキル基、下記式(15)で示される基等の分枝状ポリ(アクリレンオキシ)基または下記式(16)または式(17)を示す。【化12】

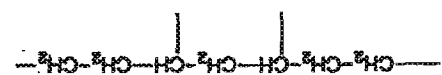
(12)



(13)

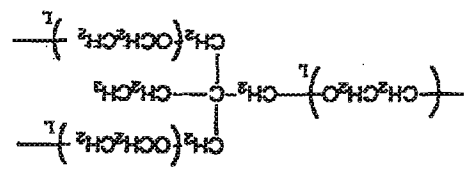


【化14】



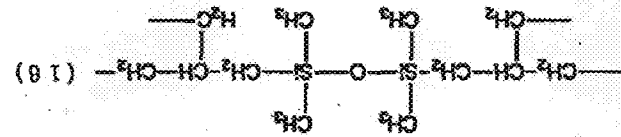
(14)

【化15】



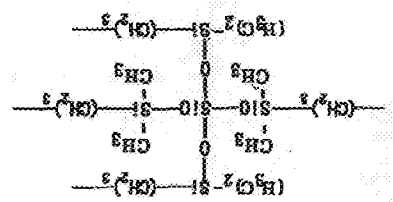
(15)

式(15)において、Lは同一または異なり、1~10の整数である。* 【化16】



(16)

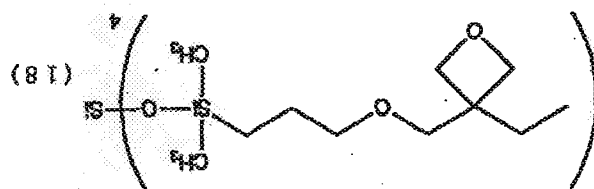
【化17】



(17)

3個以上のオキセタン環を有する化合物の具体例として、【化18】

【化18】

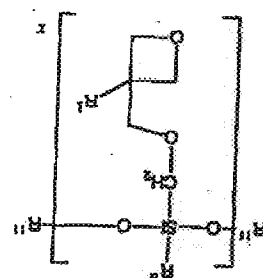


次の一般式(19)で表される化合物は1~10個のオ
*等の炭素原子数1~4のアルキル基またはトリアルキル
シリル基(ここで、アルキル基は同一または異なり、例
キセソソ環を有し得る。

キエフの戦い。

10031

1571



(61)

6

10 コピルシリル基、トリブチルシリル基等の炭素原子数3
~12のものである)であり、 r は1~10の整数を示

シリル基(3)で、アルキル基は同一または異なる、例
えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブ

* 等の炭素原子数1~4のアルキル基またはトリアルキル

【0032】さらに、オキセタジンを含有する化合物(A)

としては、上述の例以外にも、ブルバーク・エーシェンバウアーによって導入されたポリスチレン模算の数平均

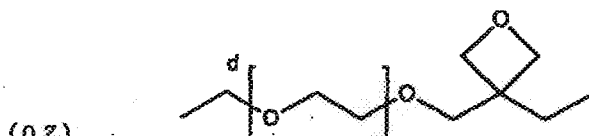
分子量1000~5000程度の高分子量を有する化合物

0)、(21)、(22)で表される化合物が挙げられ

式(19)において、 R_1 は一般式(2)における定数 α の20【0033】

通りであり、R8は式(7)における定義の通りである。

2. R11はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、

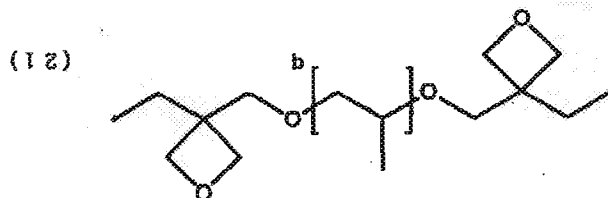


(227, p1720~200の表数である。)

【0034】

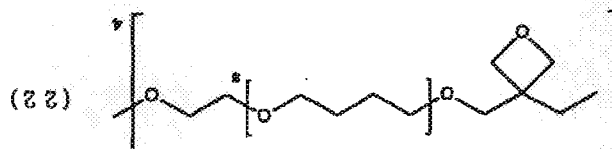
※【付21】

✱



(902860001~51818, 277)

100351



(227, 51420~20000番)

以上説明したオキセタン環を有する化合物(A)の具体例

28260000

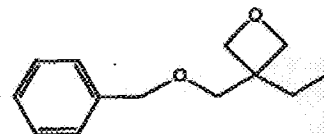
〈オキセチン環を1個有する化合物〉 3-エチル-3-

E F R O K S I X T H L E T T E R , 3 - (X) P A R T

シキナル-3-エナルキセツ、(3-エナル-3-

オキセニル×トキシ) ×チル×ンゼン、A-7ルオロ

[illegible]

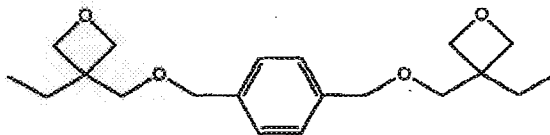
[illegible]

(E Z)

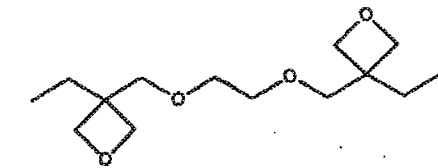
*オキセタニル×トキシ) タン、1, 6-エタ (3-エ
 チル-3-オキセタニル×トキシ) ヘキサ、ペンタエ
 リスリトールトリス (3-エチル-3-オキセタニル×
 トル) エチル、ペンタエリスリトールトリタキス (3
 -エチル-3-オキセタニル×トル) エチル、ジ
 ペンタエリスリトールペンタキス (3-エチル-3-オ
 キセタニル×トル) エチル、ジペンタエリスリトール
 ペンタキス (3-エチル-3-オキセタニル×トル) エ
 チル、カプロラク톤変性ペンタエリスリトールヘ
 キサキス (3-エチル-3-オキセタニル×トル) エ
 チル、カプロラク톤変性ペンタエリスリトールペン
 タキス (3-エチル-3-オキセタニル×トル) エチ
 ル、ジトリ×チロ-アルプロ×トタキス (3-エチル
 -3-オキセタニル×トル) エチル、EO変性ヒタ
 エノールAヒタ (3-エチル-3-オキセタニル×チ
 ル) エチル、PO変性ヒタエノールAヒタ (3-エ
 チル-3-オキセタニル×トル) エチル、EO変性水
 添ヒタエノールAヒタ (3-エチル-3-オキセタニ
 ル×トル) エチル、PO変性水添ヒタエノールAヒ
 タ (3-エチル-3-オキセタニル×トル) エチル、
 EO変性ヒタエノールF (3-エチル-3-オキセタ
 ニル×トル) エチルなどを、例示することができ、こ
 れらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用い
 ることができる。

【0036】これらの中でも、本発明の樹脂組成物の
 (A) 成分として特に好適に使用できるオキセタン環を
 有する化合物としては、例えば、下記の式(23)で示
 される(3-エチル-3-オキセタニル×トキシ)×チ
 ルペンゼン、式(24)で示される1, 4-エタ [(3
 -エチル-3-オキセタニル×トキシ)×トル]×ペンゼ
 ン、式(25)で示される1, 2-エタ (3-エチル-
 3-オキセタニル×トキシ)エタ、式(26)で示さ
 れるトリ×チロ-アルプロ×トリス (3-エチル-3-
 オキセタニル×トル) エチル、および前記一般式(1
 9)で表される化合物が挙げられる。

【0037】 【化23】



(24)

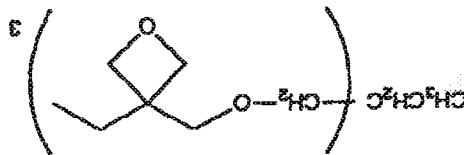


(25)

* * 【化25】

【0038】

【化26】



(26)

これらのオキセタン環を有する化合物は、1種単独であ

るいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0039】本発明の樹脂組成物における(A)成分の

含有割合は、通常30～97重量%とされ、好ましくは

40～96重量%、特に好ましくは50～95重量%と

される。(A)成分の含有割合が最小である場合には、

得られる樹脂組成物のカチオン重合反応速度(硬化速

度)が小さくなり造形に長時間を要したり、解像度が低

下したりする傾向がある。(A)成分の含有割合が過大

である場合は、硬化物の靱性が低下したり、カチオン重

合反応速度(硬化速度)が低下する傾向にある。

(B)エポキシ基含有化合物

本発明の樹脂組成物を構成するエポキシ基含有化合物

(B)以下「(B)成分」ともいう)は、エポキシ基

を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測

定したポリスチレン換算の数平均分子量が、得られる樹

脂組成物の粘度、造形に要する時間および得られる硬化

物の靱性がより良好となる点で、1000以上2万以下

であることが好ましく、より好ましくは1500以上1

万以下であり、さらに好ましくは2000以上5000

以下である。

【0040】エポキシ基含有化合物(B)としては、例え

ば、(1)エチレン性不飽和結合基を有する対応化合物の

炭素-炭素二重結合を過酸化水素、過酸等の適当な酸化

剤でエポキシ化する方法により得られるエポキシ変性化

合物；(2)分子内にエポキシ基を含有するラジカル重合

性モノマーを重合して得られるエポキシ基含有重合体；

(3)水酸基等の官能基を有する化合物をエピクロロヒド

リンと反応させる方法等のそれ自体公知の製造方法によ

り得られるエポキシ基含有化合物等が挙げられる。 ※50

※【0041】エポキシ基含有化合物(B)として好ましい

とされる、前述したポリスチレン換算の数平均分子量が

1000以上2万以下であるものを得るには、上記の製

法(1)の製法の場合には、原料であるエチレン性不飽和

結合基を有する化合物としてポリスチレン換算の数平均

分子量が1000以上2万未満のものを使用すればよ

く、製法(2)の場合には、所望の重合度のポリマーが得

られるように公知の方法で調整すればよい。また、製法

(3)の場合には、原料である水酸基等の官能基を有する

化合物としてポリスチレン換算の数平均分子量が100

0以上2万未満のものを使用すればよい。

【0042】上記(1)のエポキシ変性化合物としては、

共役ジエン系モノマーの重合体、共役ジエン系モノマー

とエチレン性不飽和結合基を有する化合物との共重合

体、ジエン系モノマーとエチレン性不飽和結合性基を有

する化合物との共重合体、天然ゴム等の(共)重合体を

エポキシ化した化合物が挙げられる。例えばブタジエン

モノマー、イソプレンモノマー等の共役ジエン系モノマ

ーの重合体をエポキシ化した化合物；共役ジエン系モノ

マーとエチレン、プロピレン、ブテン、イソプレン、

スチレン等のエチレン性不飽和結合基を有する化合物と

の共重合体をエポキシ化した化合物；エチレン性不飽和

結合基を有する化合物と、例えばジクロロペンタジエン

等のジエン系モノマーとの共重合体をエポキシ化した化

合物；天然ゴム等の分子内に有する二重結合をエポキシ

化した化合物等が挙げられる。市販品としては、例えば

エポキシ化ポリブタジエンとしては、P01y b d R

-45 EPI(以上、出光石油化学(株))、R-1

5EPI、R-45EPI(以上、ナガセ化成工業

(株))、エポリー-FPB3600、PB4700(以

上、ダイセル化学工業(株)等の商品名のも物が挙げられる。フタジエン-スチレン共重合体のエポキシ変性化合物としては、エポキシレフ ESBS AT01 4、AT015、AT000 (以上、ダイセル化学工業(株))等の商品名で入手することができるものが挙げ

【0043】上記(2)のエポキシ基含有重合体として

は、例えばグリニル (Mg) アクリレート、ビニルシクロヘキセンオキシライド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、3, 4-エポキシシクロヘキシル (Mg) アクリレート、カプロラクトン誘性 3, 4-エポキシシクロヘキシル (Mg) アクリレート等の単独重合体あるいは他のビニル系モノマーとの共重合体が挙げられ、これらはポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上2万以下の範囲にあるものである。

【0044】上記(3)の水酸基等の官能基を有する化合物とエピクロロヒドリンとの反応により得られるエポキシ

シ基含有化合物としては、例えは両末端水酸基含有ポリブタジエンとエチクロロトリノとの反応により得られる化合物等が挙げられる。市販品としては、例えは、P-01 y b d R-45 EPT (以上、出光石油化学

(株)、R-15EPT、R-45EPT(以上、チ
カセ化成工業(株))等の商品名で入手することができ
るものが挙げられ、これらはポリスチレン換算の数平均
分子量が1000以上2万以下の範囲にあるものであ

6. [R12, R13, R14, R15, R16, R17, R18, R19, R20, R21, R22, R23, R24, R25, R26, R27, R28, R29, R30, R31, R32, R33, R34, R35, R36, R37, R38, R39, R40, R41, R42, R43, R44, R45, R46, R47, R48, R49, R50, R51, R52, R53, R54, R55, R56, R57, R58, R59, R60, R61, R62, R63, R64, R65, R66, R67, R68, R69, R70, R71, R72, R73, R74, R75, R76, R77, R78, R79, R80, R81, R82, R83, R84, R85, R86, R87, R88, R89, R90, R91, R92, R93, R94, R95, R96, R97, R98, R99, R100, R101, R102, R103, R104, R105, R106, R107, R108, R109, R110, R111, R112, R113, R114, R115, R116, R117, R118, R119, R120, R121, R122, R123, R124, R125, R126, R127, R128, R129, R130, R131, R132, R133, R134, R135, R136, R137, R138, R139, R140, R141, R142, R143, R144, R145, R146, R147, R148, R149, R150, R151, R152, R153, R154, R155, R156, R157, R158, R159, R160, R161, R162, R163, R164, R165, R166, R167, R168, R169, R170, R171, R172, R173, R174, R175, R176, R177, R178, R179, R180, R181, R182, R183, R184, R185, R186, R187, R188, R189, R190, R191, R192, R193, R194, R195, R196, R197, R198, R199, R200, R201, R202, R203, R204, R205, R206, R207, R208, R209, R210, R211, R212, R213, R214, R215, R216, R217, R218, R219, R220, R221, R222, R223, R224, R225, R226, R227, R228, R229, R230, R231, R232, R233, R234, R235, R236, R237, R238, R239, R240, R241, R242, R243, R244, R245, R246, R247, R248, R249, R250, R251, R252, R253, R254, R255, R256, R257, R258, R259, R260, R261, R262, R263, R264, R265, R266, R267, R268, R269, R270, R271, R272, R273, R274, R275, R276, R277, R278, R279, R280, R281, R282, R283, R284, R285, R286, R287, R288, R289, R290, R291, R292, R293, R294, R295, R296, R297, R298, R299, R300, R301, R302, R303, R304, R305, R306, R307, R308, R309, R310, R311, R312, R313, R314, R315, R316, R317, R318, R319, R320, R321, R322, R323, R324, R325, R326, R327, R328, R329, R330, R331, R332, R333, R334, R335, R336, R337, R338, R339, R340, R341, R342, R343, R344, R345, R346, R347, R348, R349, R350, R351, R352, R353, R354, R355, R356, R357, R358, R359, R360, R361, R362, R363, R364, R365, R366, R367, R368, R369, R370, R371, R372, R373, R374, R375, R376, R377, R378, R379, R380, R381, R382, R383, R384, R385, R386, R387, R388, R389, R390, R391, R392, R393, R394, R395, R396, R397, R398, R399, R400, R401, R402, R403, R404, R405, R406, R407, R408, R409, R410, R411, R412, R413, R414, R415, R416, R417, R418, R419, R420, R421, R422, R423, R424, R425, R426, R427, R428, R429, R430, R431, R432, R433, R434, R435, R436, R437, R438, R439, R440, R441, R442, R443, R444, R445, R446, R447, R448, R449, R450, R451, R452, R453, R454, R455, R456, R457, R458, R459, R460, R461, R462, R463, R464, R465, R466, R467, R468, R469, R470, R471, R472, R473, R474, R475, R476, R477, R478, R479, R480, R481, R482, R483, R484, R485, R486, R487, R488, R489, R490, R491, R492, R493, R494, R495, R496, R497, R498, R499, R500, R501, R502, R503, R504, R505, R506, R507, R508, R509, R510, R511, R512, R513, R514, R515, R516, R517, R518, R519, R520, R521, R522, R523, R524, R525, R526, R527, R528, R529, R530, R531, R532, R533, R534, R535, R536, R537, R538, R539, R540, R541, R542, R543, R544, R545, R546, R547, R548, R549, R550, R551, R552, R553, R554, R555, R556, R557, R558, R559, R560, R561, R562, R563, R564, R565, R566, R567, R568, R569, R570, R571, R572, R573, R574, R575, R576, R577, R578, R579, R580, R581, R582, R583, R584, R585, R586, R587, R588, R589, R590, R591, R592, R593, R594, R595, R596, R597, R598, R599, R600, R601, R602, R603, R604, R605, R606, R607, R608, R609, R610, R611, R612, R613, R614, R615, R616, R617, R618, R619, R620, R621, R622, R623, R624, R625, R626, R627, R628, R629, R630, R631, R632, R633, R634, R635, R636, R637, R638, R639, R640, R641, R642, R643, R644, R645, R646, R647, R648, R649, R650, R651, R652, R653, R654, R655, R656, R657, R658, R659, R660, R661, R662, R663, R664, R665, R666, R667, R668, R669, R670, R671, R672, R673, R674, R675, R676, R677, R678, R679, R680, R681, R682, R683, R684, R685, R686, R687, R688, R689, R690, R691, R692, R693, R694, R695, R696, R697, R698, R699, R700, R701, R702, R703, R704, R705, R706, R707, R708, R709, R710, R711, R712, R713, R714, R715, R716, R717, R718, R719, R720, R721, R722, R723, R724, R725, R726, R727, R728, R729, R730, R731, R732, R733, R734, R735, R736, R737, R738, R739, R740, R741, R742, R743, R744, R745, R746, R747, R748, R749, R750, R751, R752, R753, R754, R755, R756, R757, R758, R759, R760, R761, R762, R763, R764, R765, R766, R767, R768, R769, R770, R771, R772, R773, R774, R775, R776, R777, R778, R779, R780, R781, R782, R783, R784, R785, R786, R787, R788, R789, R790, R791, R792, R793, R794, R795, R796, R797, R798, R799, R800, R801, R802, R803, R804, R805, R806, R807, R808, R809, R810, R811, R812, R813, R814, R815, R816, R817, R818, R819, R820, R821, R822, R823, R824, R825, R826, R827, R828, R829, R830, R831, R832, R833, R834, R835, R836, R837, R838, R839, R840, R841, R842, R843, R844, R845, R846, R847

〔式中、カチオンはオニウムイオンであり、 W は S 、 S 、 e 、 Te 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 、 O 、 I 、 Br 、 Cl または $N \equiv N$ であり、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} および R_{15} は同一または異なる有機基であり、 a 、 b 、 c および d はそれぞれ $0 \sim 3$ の整数であつて、 $(a+b+c+d)$ は W の価数に等しい、 M は、ハロゲン化合物結晶 (MX_n) の

の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例
えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、C
a、In、Tl、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coな
どである。Xは例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子
であり、mは有機ハロゲン化合物錯体イオンの正味の電荷であ

9. μ は M の原子価である。]
— 一般式 (27) において α は α の具体例として

[illegible]

(*) -7エニル] ズルヲク_r. E又[4-(シ)4-
(2-Eロキシエチル)7エニル] ズルホニオ-7
エニル] ズルヲク_r. m^o-2,4-(シ)ロメタジ
xニル] [1,2,3,4,5,6-n)-(X)フルエ

* [0045] 以上例示したエポキシ基含有化合物の中で、(B)成分として特に好ましい具体例としては、P0、1Yb4R-45EPI、R-15EPI、R-45EPI、エポリーP83600、P84700が挙げられる。上記のエポキシ基含有化合物は、1種類単独であるいは2種以上を組み合わせて(B)成分を構成する。

【0046】本発明の樹脂組成物における(B)成分の含有割合は、通常3〜50重量%とされ、好ましくは4〜40重量%とされ、さらに好ましくは5〜30重量%とすることができる。

とされる。(B)成分の含有割合が最も小である場合は、得られる樹脂組成物のカチオン重合反応速度(硬化速度)が小さくなり成形に長時間を要したり、解像度が低下したり、硬化物の弾性が低下する傾向がある。

(B) 坂がのきき割合が、越入(ある場合は、倒閉組取物)の粘度が増大し、造形に長時間を要する傾向にある。

本発明の樹脂組成物を構成するカチオン性光重合開始剤

「0047」カチオン性光重合開始剤(1)の好ましい例として、下記一般式(27)で表される構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光重合開始剤として用いられ、アクリルアミド系重合に用いられる。このオニウム塩は、光重合開始剤として用いられ、アクリルアミド系重合に用いられる。

【0048】一般に、 (27) において、 α は、 $(1+)$ が受け入れられる。

(MX)_{0.88} の具体例としては、チトアルコポリー

ロアソモネート (SBC16-) などが挙げられる。カチオン性光重合開始剤(C)として使用することができるオニウム塩として、前記一般式(27)において、M

〔 $MX_n \cdot (OH)^-$ 〕

(CF₃SO₃⁻)、フルオロアルキル硫酸イオン(FS
O₃⁻)、ヒルエニアルキル硫酸イオン、トリニトロベン
ゼンアルキル硫酸イオン、トリニトロヒルエニアルキ
ル硫酸イオンなどの陰イオンを有するアニオン性界面活性剤

【0049】さらに、カチオン性光重合開始剤(C)として用いることができる。

50-158680号公報などに記載の芳香族ハロニフ

入キサフルオロソチモネート) (DL, カロリ化学)

(株)、Degacure K126(ビニル[4-ジフェニルホルボニオ-7エニル]スルフィド)ヘキサフルオロホスファイト)(テフサ社製)などの商品名で入手できるものが挙げられる。これらのうち、UVI-6970、UVI-6974、7ナリオアトマーSP-170、SP-171、CD-1012、MPI-103が好ましく使用できる。ただし、これら例示に限定されるものではない。

【0051】上記のカチオン性光重合開始剤は、1種単独であるいは2種以上のものを組み合わせて(C)成分を構成することができる。

【0052】本発明の樹脂組成物における(C)成分の含有割合は、通常0.1～10重量%とされ、好ましくは0.2～5重量%、更に好ましくは0.3～3重量%とされる。(C)成分の含有割合が最小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、十分な機械的強度を有する立体形状物を造形することができない。

い。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物を光学的立体造形法に供する場合に、適当な光透過性（硬化深さ）を得ることができず、得られる立体形状物について、靱性などの機械的強度が低下する傾向がある。

その成分
本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を増大しない範囲において、上記の必須成分(A)成分～(C)成分以外の成分を必要に応じて含有させることができ

2. 【0053】このような任意的な成分としては、まず、(A)成分ならびに(B)成分以外のカチオン重合性有

機化合物を挙げることができ、カチオン重合性化合物とは酸あるいはカチオンの存在下で重合反応や架橋反応を起こす有機基を有する化合物であり、例えば(B)成分以外のエポキシ化合物、オキソラン化合物、環状アセトール化合物、環状クロトン化合物、チオラン化合物、チーナル化合物、環状クロトン化合物、チオラン化合物、チーナル化合物、

【0054】(B)成分以外のエポキシ化合物としては、
ることができる。具体的には次の通りである。
物、環状オキソエーテル化合物、ビニル化合物などを挙げ
化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合
とラクトンとの反応生成物であるスベロアルノエステル
エタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物
とラクトンとの反応生成物であるスベロアルノエステル

例之は脂環式エポキシ化合物類；3，4-エポキシシクロキシル×チル-3'，4'-エポキシシクロヘキサシカルボキシル-1，2-(3，4-エポキシシクロヘキシル-5，5-ジクロ-3，4-エポキシ)シクロヘキサノ-メタ-ジオキサソ、ヒス(3，4-エポキシ)

クハギル×ナル) アハート、ヒニル×ハキセ
ソキサト、4-ヒニルハキシクハキサ、ヒ
ヌ(3, 4-エボキシ-6-メチル×ハキル×チ
アハート、3, 4-エボキシ-6-メチル×ク

2. 壇、特開昭50-151997号公報、特開昭52-
 30899号公報、特開昭56-55420号公報、特
 開昭55-125105号公報などに記載のV1族芳
 香族オニウム塩；特開昭50-158698号公報など
 に記載のV4族芳香族オニウム塩；特開昭56-842
 8号公報、特開昭56-149402号公報、特開昭5
 7-192429号公報などに記載のオキソホルキノ
 ニウム塩；特開昭49-17040号公報などに記載の
 芳香族ジブニウム塩；米国特許第4,139,655
 号明細書に記載のオビリリウム塩などが好ましい。ま
 た、炭/アレン錯体、アルミニウム錯体/光分解イ素
 化合物系開始剤などを挙げることができる。

【0050】(C)成分として使用できるカチオン性光重合開始剤の市販品としては、例えばUVI-695
0、UVI-6970（ビニル[4-（ジ（4-（2-ヒ
ロキシエチル）フェニル）アルホニオ]-フェニル
スルフィド）、UVI-6974（ビニル[4-ジフェニル
アルホニオ]-フェニル]スルフィド）スルフィド）
UVI-6990（UVI6974のヘキサ
混合物）、UVI-6990（UVI6974のヘキサ
混合物）、アクリレート-S-P-151、SP-170

(バ) [4-(ジ(4-(2-ヒドロキシフル)フェニル)エチル)フェニル] -7x
 SP-1 (SP-1700) エキソルオホスフェイト、
 SP-171 (以上、旭電化工業(株))、Iragacure 261 (n⁵-2, 4-ジクロロベンタジエン-1-イル) [(1, 2, 3, 4, 5, 6-n)-(1-メチルエチル)フェニル] -鉄(1+)-エキソルオホ

フオスフェート(1-)(以上、チバガイギー社)、
C1-2481、C1-2624、C1-2639、C
I-2064(以上、日本醫達(株))、CD-101
0、CD-1011、CD-1012(4-(2-エ
ロキシチオラチカニルオキシ)シフェニルヨードニカ

ハキツルオロソシキモキート) (以上、サートン社)、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103 ((4-ヒドロキシナフチル)-ジメチルアルホニウムハキツルオロソシキモキート)、TPS-102 (トリフェニルアルホニウムハキツルオロソシキモキート)、TPS-103 (トリフェニルオロソシキモキート)

ルホニウムへキサフルオロソチネート）、MDS-
103（4-メトキシフェニル-ジフェニルエーテルホニウ
ムへキサフルオロソチネート）、MP1-103
（4-メトキシフェニルヨードニウムへキサフルオロソ
チネート）、BBI-101（E）（4-tert-ブ

チル⁷エニル)ヨ一⁷ニ⁷カ⁷チ⁷ラ⁷ツ⁷ル⁷オ⁷ロ⁷ホ⁷一
 (チル⁷エニル)ヨ一⁷ニ⁷カ⁷チ⁷ラ⁷ツ⁷ル⁷オ⁷ロ⁷ホ⁷一
 BB1-102(エ⁷ラ⁷(4-⁷left-⁷ツ⁷チ⁷ル⁷エニ
 ル)ヨ一⁷ニ⁷カ⁷チ⁷ラ⁷ツ⁷ル⁷オ⁷ロ⁷ホ⁷一、BB
 1-103(エ⁷ラ⁷(4-⁷left-⁷ツ⁷エニル)ヨ一⁷ニ⁷カ⁷ラ⁷ツ⁷ル⁷オ⁷ロ⁷ホ⁷一

ホキシタロハキサン)、シタロハシタエシタホ

[illegible]

$\Delta \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \Gamma(\mathbf{r}', \mathbf{r})$

キセル等トラベシアルコイル、ワット数3.4

—工米キシタノクハキシル×チル—3', 4', —工米キ

シシクローキサンカルボキシルト、ラクトン変性エポ

キシ化ナトリウム、シクロヘキサン

ソキサキ、E27x1-ALシリシリ

11. $E(X) = 1/2$, $E(Y) = 1/2$, $E(XY) = 1/4$, $E(X^2) = 1/3$, $E(Y^2) = 1/3$

[illegible]

シルエーテル、水蒸気及びノールADシクリンシルエ

一、アル、臭素化ビニルモノマーAジグリシジルエーテル

ル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭

酸化エタレン/ニールSジグリシジルエーテル、エポキシ

ノホヲツク體態、1、4ニテガクシキニルシクシル
エニニル、1、6ニテガクシキニルシクシル

[illegible][illegible]

C(1)A(1)B(1)C(1)D(1)E(1)F(1)G(1)H(1)I(1)

[illegible][illegible]

3-1 1 層は 2 層以上の下ルキ 1 層をサトキ

1997年12月27日（土）

リシジルエステル類：脂肪族高級アルコールのモノグリ

7417, 7418, 7419, 7420, 7421, 7422, 7423, 7424, 7425, 7426, 7427, 7428, 7429, 7430, 7431, 7432, 7433, 7434, 7435, 7436, 7437, 7438, 7439, 7440, 7441, 7442, 7443, 7444, 7445, 7446, 7447, 7448, 7449, 7450, 7451, 7452, 7453, 7454, 7455, 7456, 7457, 7458, 7459, 7460, 7461, 7462, 7463, 7464, 7465, 7466, 7467, 7468, 7469, 7470, 7471, 7472, 7473, 7474, 7475, 7476, 7477, 7478, 7479, 7480, 7481, 7482, 7483, 7484, 7485, 7486, 7487, 7488, 7489, 7490, 7491, 7492, 7493, 7494, 7495, 7496, 7497, 7498, 7499, 7500, 7501, 7502, 7503, 7504, 7505, 7506, 7507, 7508, 7509, 7510, 7511, 7512, 7513, 7514, 7515, 7516, 7517, 7518, 7519, 7520, 7521, 7522, 7523, 7524, 7525, 7526, 7527, 7528, 7529, 7530, 7531, 7532, 7533, 7534, 7535, 7536, 7537, 7538, 7539, 7540, 7541, 7542, 7543, 7544, 7545, 7546, 7547, 7548, 7549, 7550, 7551, 7552, 7553, 7554, 7555, 7556, 7557, 7558, 7559, 7560, 7561, 7562, 7563, 7564, 7565, 7566, 7567, 7568, 7569, 7570, 7571, 7572, 7573, 7574, 7575, 7576, 7577, 7578, 7579, 7580, 7581, 7582, 7583, 7584, 7585, 7586, 7587, 7588, 7589, 7590, 7591, 7592, 7593, 7594, 7595, 7596, 7597, 7598, 7599, 7600, 7601, 7602, 7603, 7604, 7605, 7606, 7607, 7608, 7609, 7610, 7611, 7612, 7613, 7614, 7615, 7616, 7617, 7618, 7619, 7620, 7621, 7622, 7623, 7624, 7625, 7626, 7627, 7628, 7629, 7630, 7631, 7632, 7633, 7634, 7635, 7636, 7637, 7638, 7639, 7640, 7641, 7642, 7643, 7644, 7645, 7646, 7647, 7648, 7649, 7650, 7651, 7652, 7653, 7654, 7655, 7656, 7657, 7658, 7659, 7660, 7661, 7662, 7663, 7664, 7665, 7666, 7667, 7668, 7669, 7670, 7671, 7672, 7673, 7674, 7675, 7676, 7677, 7678, 7679, 7680, 7681, 7682, 7683, 7684, 7685, 7686, 7687, 7688, 7689, 7690, 7691, 7692, 7693, 7694, 7695, 7696, 7697, 7698, 7699, 7700, 7701, 7702, 7703, 7704, 7705, 7706, 7707, 7708, 7709, 7710, 7711, 7712, 7713, 7714, 7715, 7716, 7717, 7718, 7719, 7720, 7721, 7722, 7723, 7724, 7725, 7726, 7727, 7728, 7729, 7730, 7731, 7732, 7733, 7734, 7735, 7736, 7737, 7738, 7739, 7740, 7741, 7742, 7743, 7744, 7745, 7746, 7747, 7748, 7749, 7750, 7751, 7752, 7753, 7754, 7755, 7756, 7757, 7758, 7759, 7760, 7761, 7762, 7763, 7764, 7765, 7766, 7767, 7768, 7769, 7770, 7771, 7772, 7773, 7774, 7775, 7776, 7777, 7778, 7779, 7780, 7781, 7782, 7783, 7784, 7785, 7786, 7787, 7788, 7789, 7790, 7791, 7792, 7793, 7794, 7795, 7796, 7797, 7798, 7799, 7800, 7801, 7802, 7803, 7804, 7805, 7806, 7807, 7808, 7809, 7810, 7811, 7812, 7813, 7814, 7815, 7816, 7817, 7818, 7819, 7820, 7821, 7822, 7823, 7824, 7825, 7826, 7827, 7828, 7829, 7830, 7831, 7832, 7833, 7834, 7835, 7836, 7837, 7838, 7839, 7840, 7841, 7842, 7843, 7844, 7845, 7846, 7847, 7848, 7849, 7850, 7851, 7852, 7853, 7854, 7855, 7856, 7857, 7858, 7859, 7860, 7861, 7862, 7863, 7864, 7865, 7866, 7867, 7868, 7869, 7870, 7871, 7872, 7873, 7874, 7875, 7876, 7877, 7878, 7879, 7880, 7881, 7882, 7883, 7884, 7885, 7886, 7887, 7888, 7889, 7890, 7891, 7892, 7893, 7894, 7895, 7896, 7897, 7898, 7899, 7900, 7901, 7902, 7903, 7904, 7905, 7906, 7907, 7908, 7909, 7910, 7911, 7912, 7913, 7914, 7915, 7916, 7917, 7918, 7919, 7920, 7921, 7922, 7923, 7924, 7925, 7926, 7927, 7928, 7929, 7930, 7931, 7932, 7933, 7934, 7935, 7936, 7937, 7938, 7939, 7940, 7941, 7942, 7943, 7944, 7945, 7946, 7947, 7948, 7949, 7950, 7951, 7952, 7953, 7954, 7955, 7956, 7957, 7958, 7959, 7960, 7961, 7962, 7963, 7964, 7965, 7966, 7967, 7968, 7969, 7970, 7971, 7972, 7973, 7974, 7975, 7976, 7977, 7978, 7979, 7980, 7981, 7982, 7983, 7984, 7985, 7986, 7987, 7988, 7989, 7990, 7991, 7992, 7993, 7994, 7995, 7996, 7997, 7998, 7999, 8000, 8001, 8002, 8003, 8004, 8005, 8006, 8007, 8008, 8009, 8010, 8011, 8012, 8013, 8014, 8015, 8016, 8017, 8018, 8019, 8020, 8021, 8022, 8023, 8024, 8025, 8026, 8027, 8028, 8029, 8030, 8031, 8032, 8033, 8034, 8035, 8036, 8037, 8038, 8039, 8040, 8041, 8042, 8043, 8044, 8045, 8046, 8047, 8048, 8049, 8050, 8051, 8052, 8053, 8054, 8055, 8056, 8057, 8058, 8059, 8060, 8061, 8062, 8063, 8064, 8065, 8066, 8067, 8068, 8069, 8070, 8071, 8072, 8073, 8074, 8075, 8076, 8077, 8078, 8079, 8080, 8081, 8082, 8083, 8084, 8085, 8086, 8087, 8088, 8089, 8090, 8091, 8092, 8093, 8094, 8095, 8096, 8097, 8098, 80

エノールまたはこれらにアルキルノキサイドを付加し

[illegible]

一、アール類、高級脂肪酸のグリシジルエステル類、エポキシ

シ花大豆油、上米キシ入チリシ酸ナチル、上米キシ入

9 (4) 222 冊一、(7) 6 トロ、(8) 1 / 1 冊、(9) 1 / 1

【0055】追加的に用いることができる他のカチオン

重合性有機化合物としては、例えばテトラクロロエチレン

У. 2. 3-ВХ+И+К+Л+М+Н+О+П+Р+С+Т+У+Ф+Ц+Ч+Ш+Щ+Ъ+Ы+Ь+Э+Ю+Я

ラノ類：トリオキサン、1, 3-ジオキソラン、1,

3. 6-トリチルサシクロロキノンの合成

$$P(\mathcal{A} \mid \mathcal{B}) = \frac{P(\mathcal{A} \cap \mathcal{B})}{P(\mathcal{B})}$$

10/24/11 2004254 3/2/11 2004254

ノミノ類: 3, 3-ジメチル+I9ノミノ4I9ノ

第 1 章 緒言

$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

求工：難111-11122022111-11122111

シ、北条綱元が、トシエの反乱によつて得られる入込石

*オキシイフル(メタ)フクリル-、シタロアベニ

$$\mathcal{L}(G_X) \cap \mathcal{L}(G_Y) = \mathcal{L}(G_X \cap G_Y)$$

79473 K77159 000644-441166

1. 2-71390071/141414 (X4) 7211

1-1. 715E K0711711 (X2) 7411-1

1. 777077 = 11 (x) 7771-1. 2-

770707E/キエール(X々)7カ月一ト

2-トリクロロエチレン (X4) フクリー

1-2 1-1644 (68) 1-1644 (68)

[illegible]

1-1142 (4X) 1515 1515

4450.241=3 4-1142 (48) 1120.24

[illegible]

4-11142 (88) 和 4-11143 (88)

$$24 \times 24 = 576 \text{ (平方分米)} \quad 576 \div 100 = 5.76 \text{ (平方米)}$$
[illegible]

11/24/2014 4:42 (87) / 11/24/2014 4:42 (87) / 11/24/2014 4:42 (87)

2. (4x) の二乗は $4^2 \times x^2 = 16x^2$ 、 $4x$ の三乗は $4^3 \times x^3 = 64x^3$ 、 $4x$ の四乗は $4^4 \times x^4 = 256x^4$ 、 $4x$ の五乗は $4^5 \times x^5 = 1024x^5$ 、 $4x$ の六乗は $4^6 \times x^6 = 4096x^6$ 、 $4x$ の七乗は $4^7 \times x^7 = 16384x^7$ 、 $4x$ の八乗は $4^8 \times x^8 = 65536x^8$ 、 $4x$ の九乗は $4^9 \times x^9 = 262144x^9$ 、 $4x$ の十乗は $4^{10} \times x^{10} = 1048576x^{10}$ 、 $4x$ の十一乗は $4^{11} \times x^{11} = 4194304x^{11}$ 、 $4x$ の十二乗は $4^{12} \times x^{12} = 16777216x^{12}$ 、 $4x$ の十三乗は $4^{13} \times x^{13} = 67108864x^{13}$ 、 $4x$ の十四乗は $4^{14} \times x^{14} = 268435456x^{14}$ 、 $4x$ の十五乗は $4^{15} \times x^{15} = 1073741824x^{15}$ 、 $4x$ の十六乗は $4^{16} \times x^{16} = 4294967040x^{16}$ 、 $4x$ の十七乗は $4^{17} \times x^{17} = 17303097600x^{17}$ 、 $4x$ の十八乗は $4^{18} \times x^{18} = 69646387200x^{18}$ 、 $4x$ の十九乗は $4^{19} \times x^{19} = 278185440000x^{19}$ 、 $4x$ の二十乗は $4^{20} \times x^{20} = 1101001600000x^{20}$ 、 $4x$ の二十一乗は $4^{21} \times x^{21} = 4404006400000x^{21}$ 、 $4x$ の二十二乗は $4^{22} \times x^{22} = 17616025600000x^{22}$ 、 $4x$ の二十三乗は $4^{23} \times x^{23} = 70464102400000x^{23}$ 、 $4x$ の二十四乗は $4^{24} \times x^{24} = 281856409600000x^{24}$ 、 $4x$ の二十五乗は $4^{25} \times x^{25} = 1127425638400000x^{25}$ 、 $4x$ の二十六乗は $4^{26} \times x^{26} = 4509702553600000x^{26}$ 、 $4x$ の二十七乗は $4^{27} \times x^{27} = 18038810214400000x^{27}$ 、 $4x$ の二十八乗は $4^{28} \times x^{28} = 72155240857600000x^{28}$ 、 $4x$ の二十九乗は $4^{29} \times x^{29} = 288620963430400000x^{29}$ 、 $4x$ の三十乗は $4^{30} \times x^{30} = 1154483853721600000x^{30}$ 、 $4x$ の三十一乗は $4^{31} \times x^{31} = 4617935414886400000x^{31}$ 、 $4x$ の三十二乗は $4^{32} \times x^{32} = 18471741659545600000x^{32}$ 、 $4x$ の三十三乗は $4^{33} \times x^{33} = 73886966638182400000x^{33}$ 、 $4x$ の三十四乗は $4^{34} \times x^{34} = 295547866552729600000x^{34}$ 、 $4x$ の三十五乗は $4^{35} \times x^{35} = 1182191466210918400000x^{35}$ 、 $4x$ の三十六乗は $4^{36} \times x^{36} = 4728765864843673600000x^{36}$ 、 $4x$ の三十七乗は $4^{37} \times x^{37} = 18915063459374694400000x^{37}$ 、 $4x$ の三十八乗は $4^{38} \times x^{38} = 75660253837500777600000x^{38}$ 、 $4x$ の三十九乗は $4^{39} \times x^{39} = 302641015350003110400000x^{39}$ 、 $4x$ の四十乗は $4^{40} \times x^{40} = 1210564061400012441600000x^{40}$ 、 $4x$ の四十一乗は $4^{41} \times x^{41} = 4842256245600050000000000x^{41}$ 、 $4x$ の四十二乗は $4^{42} \times x^{42} = 19369024982400200000000000x^{42}$ 、 $4x$ の四十三乗は $4^{43} \times x^{43} = 77476099929600800000000000x^{43}$ 、 $4x$ の四十四乗は $4^{44} \times x^{44} = 309904399718403200000000000x^{44}$ 、 $4x$ の四十五乗は $4^{45} \times x^{45} = 1239617598873612800000000000x^{45}$ 、 $4x$ の四十六乗は $4^{46} \times x^{46} = 4958470395494451200000000000x^{46}$ 、 $4x$ の四十七乗は $4^{47} \times x^{47} = 19833881581977804800000000000x^{47}$ 、 $4x$ の四十八乗は $4^{48} \times x^{48} = 79335526327911219200000000000x^{48}$ 、 $4x$ の四十九乗は $4^{49} \times x^{49} = 317342105311644876800000000000x^{49}$ 、 $4x$ の五十乗は $4^{50} \times x^{50} = 1269368421246579507200000000000x^{50}$ 、 $4x$ の五十一乗は $4^{51} \times x^{51} = 5077473684986318028800000000000x^{51}$ 、 $4x$ の五十二乗は $4^{52} \times x^{52} = 20309894739945272115200000000000x^{52}$ 、 $4x$ の五十三乗は $4^{53} \times x^{53} = 81239578959781088460800000000000x^{53}$ 、 $4x$ の五十四乗は $4^{54} \times x^{54} = 324958315839124353843200000000000x^{54}$ 、 $4x$ の五十五乗は $4^{55} \times x^{55} = 1299833263356497415372800000000000x^{55}$ 、 $4x$ の五十六乗は $4^{56} \times x^{56} = 5199333053425989661491200000000000x^{56}$ 、 $4x$ の五十七乗は $4^{57} \times x^{57} = 20797332213703958645964800000000000x^{57}$ 、 $4x$ の五十八乗は $4^{58} \times x^{58} = 83189328854815834583859200000000000x^{58}$ 、 $4x$ の五十九乗は $4^{59} \times x^{59} = 332757315419263338335436800000000000x^{59}$ 、 $4x$ の六十乗は $4^{60} \times x^{60} = 1331029261677053353341760000000000000x^{60}$ 、 $4x$ の六十一乗は $4^{61} \times x^{61} = 5324117046708213413367040000000000000x^{61}$ 、 $4x$ の六十二乗は $4^{62} \times x^{62} = 21296468186832853653468160000000000000x^{62}$ 、 $4x$ の六十三乗は $4^{63} \times x^{63} = 85185872747331414613872640000000000000x^{63}$ 、 $4x$ の六十四乗は $4^{64} \times x^{64} = 340743490989325658455490560000000000000x^{64}$ 、 $4x$ の六十五乗は $4^{65} \times x^{65} = 1362973963957302633821962240000000000000x^{65}$ 、 $4x$ の六十六乗は $4^{66} \times x^{66} = 5451895855829210535287848960000000000000x^{66}$ 、 $4x$ の六十七乗は $4^{67} \times x^{67} = 21807583423316842141151395840000000000000x^{67}$ 、 $4x$ の六十八乗は $4^{68} \times x^{68} = 87230333693267368564605583360000000000000x^{68}$ 、 $4x$ の六十九乗は $4^{69} \times x^{69} = 348921334773069474258422333440000000000000x^{69}$ 、 $4x$ の七十乗は $4^{70} \times x^{70} = 1395685339092277897033689333760000000000000x^{70}$ 、 $4x$ の七十一乗は $$

(1) 依第 15 條第 1 項第 1 款規定，得由下列各款中，擇一或數款，分別或合併處罰之：

(6x) 11-5666661 (5666661) 11-1666

1961-1987年、1987-1990年、1990-1993年、1993-1996年、1996-1999年、1999-2002年、2002-2005年、2005-2008年、2008-2011年、2011-2014年、2014-2017年、2017-2020年、2020-2023年、2023-2026年、2026-2029年、2029-2032年、2032-2035年、2035-2038年、2038-2041年、2041-2044年、2044-2047年、2047-2050年、2050-2053年、2053-2056年、2056-2059年、2059-2062年、2062-2065年、2065-2068年、2068-2071年、2071-2074年、2074-2077年、2077-2080年、2080-2083年、2083-2086年、2086-2089年、2089-2092年、2092-2095年、2095-2098年、2098-2101年、2101-2104年、2104-2107年、2107-2110年、2110-2113年、2113-2116年、2116-2119年、2119-2122年、2122-2125年、2125-2128年、2128-2131年、2131-2134年、2134-2137年、2137-2140年、2140-2143年、2143-2146年、2146-2149年、2149-2152年、2152-2155年、2155-2158年、2158-2161年、2161-2164年、2164-2167年、2167-2170年、2170-2173年、2173-2176年、2176-2179年、2179-2182年、2182-2185年、2185-2188年、2188-2191年、2191-2194年、2194-2197年、2197-2200年、2200-2203年、2203-2206年、2206-2209年、2209-2212年、2212-2215年、2215-2218年、2218-2221年、2221-2224年、2224-2227年、2227-2230年、2230-2233年、2233-2236年、2236-2239年、2239-2242年、2242-2245年、2245-2248年、2248-2251年、2251-2254年、2254-2257年、2257-2260年、2260-2263年、2263-2266年、2266-2269年、2269-2272年、2272-2275年、2275-2278年、2278-2281年、2281-2284年、2284-2287年、2287-2290年、2290-2293年、2293-2296年、2296-2299年、2299-2302年、2302-2305年、2305-2308年、2308-2311年、2311-2314年、2314-2317年、2317-2320年、2320-2323年、2323-2326年、2326-2329年、2329-2332年、2332-2335年、2335-2338年、2338-2341年、2341-2344年、2344-2347年、2347-2350年、2350-2353年、2353-2356年、2356-2359年、2359-2362年、2362-2365年、2365-2368年、2368-2371年、2371-2374年、2374-2377年、2377-2380年、2380-2383年、2383-2386年、2386-2389年、2389-2392年、2392-2395年、2395-2398年、2398-2401年、2401-2404年、2404-2407年、2407-2410年、2410-2413年、2413-2416年、2416-2419年、2419-2422年、2422-2425年、2425-2428年、2428-2431年、2431-2434年、2434-2437年、2437-2440年、2440-2443年、2443-2446年、2446-2449年、2449-2452年、2452-2455年、2455-2458年、2458-2461年、2461-2464年、2464-2467年、2467-2470年、2470-2473年、2473-2476年、2476-2479年、2479-2482年、2482-2485年、2485-2488年、2488-2491年、2491-2494年、2494-2497年、2497-2500年、2500-2503年、2503-2506年、2506-2509年、2509-2512年、2512-2515年、2515-2518年、2518-2521年、2521-2524年、2524-2527年、2527-2530年、2530-2533年、2533-2536年、2536-2539年、2539-2542年、2542-2545年、2545-2548年、2548-2551年、2551-2554年、2554-2557年、2557-2560年、2560-2563年、2563-2566年、2566-2569年、2569-2572年、2572-2575年、2575-2578年、2578-2581年、2581-2584年、2584-2587年、2587-2590年、2590-2593年、2593-2596年、2596-2599年、2599-2602年、2602-2605年、2605-2608年、2608-2611年、2611-2614年、2614-2617年、2617-2620年、2620-2623年、2623-2626年、2626-2629年、2629-2632年、2632-2635年、2635-2638年、2638-2641年、2641-2644年、2644-2647年、2647-2650年、2650-2653年、2653-2656年、2656-2659年、2659-2662年、2662-2665年、2665-2668年、2668-2671年、2671-2674年、2674-2677年、2677-2680年、2680-2683年、2683-2686年、2686-2689年、2689-2692年、2692-2695年、2695-2698年、2698-2701年、2701-2704年、2704-2707年、2707-2710年、2710-2713年、2713-2716年、2716-2719年、2719-2722年、2722-2725年、2725-2728年、2728-2731年、2731-2734年、2734-2737年、2737-2740年、2740-2743年、2743-2746年、2746-2749年、2749-2752年、2752-2755年、2755-2758年、2758-2761年、2761-2764年、2764-2767年、2767-2770年、2770-2773年、2773-2776年、2776-2779年、2779-2782年、2782-2785年、2785-2788年、2788-2791年、2791-2794年、2794-2797年、2797-2800年、2800-2803年、2803-2806年、2806-2809年、2809-2812年、2812-2815年、2815-2818年、2818-2821年、2821-2824年、2824-2827年、2827-2830年、2830-2833年、2833-2836年、2836-2839年、2839-2842年、2842-2845年、2845-2848年、2848-2851年、2851-2854年、2854-2857年、2857-2860年、2860-2863年、2863-2866年、2866-2869年、2869-2872年、2872-2875年、2875-2878年、2878-2881年、2881-2884年、2884-2887年、2887-2890年、2890-2893年、2893-2896年、2896-2899年、2899-2902年、2902-2905年、2905-2908年、2908-2911年、2911-2914年、2914-2917年、2917-2920年、2920-2923年、2923-2926年、2926-2929年、2929-2932年、2932-2935年、2935-2938年、2938-2941年、2941-2944年、2944-2947年、2947-2950年、2950-2953年、2953-2956年、2956-2959年、2959-2962年、2962-2965年、2965-2968年、2968-2971年、2971-2974年、2974-2977年、2977-2980年、2980-2983年、2983-2986年、2986-2989年、2989-2992年、2992-2995年、2995-2998年、2998-3001年、3001-3004年、3004-3007年、3007-3010年、3010-3013年、3013-3016年、3016-3019年、3019-3022年、3022-3025年、3025-3028年、3028-3031年、3031-3034年、3034-3037年、3037-3040年、3040-3043年、3043-3046年、3046-3049年、3049-3052年、3052-3055年、3055-3058年、3058-3061年、3061-3064年、3064-3067年、3067-3070年、3070-3073年、3073-3076年、3076-3079年、3079-3082年、3082-3085年、3085-3088年、3088-3091年、3091-3094年、3094-3097年、3097-3100年、31

[illegible]

2022年12月10日

[illegible]

[1900]

17221

812



8の整数であり、 t は1~8、好ましくは1~4の整数

これらの単官能性モノマーうち、イソボルニル (X4)

化合物、ヘキサ(×9)アクリレート化合物が好まし

く、これらのうち、トリメチロールアクリレート(×

9)アクリレート、E0変性トリメチロールアクリ

リ(×9)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキ

サ(×9)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキ

サ(×9)アクリレート、ジトリメチロールアクリ

ト(×9)アクリレート、ジトリメチロールアクリ

ト(×9)アクリレートが特に好ましいが、これら例

示に限定されるものではない。

【0067】エチレン性不飽和モノマーを樹脂組成物に

配合する場合には、そのラジカル重合反応を開始させる

ために、通常、ラジカル性光重合開始剤も添加される。

ラジカル性光重合開始剤は、光などのエネルギーを受

けることにより分解し、発生するフリーラジカルによ

てエチレン性不飽和モノマーのラジカル重合反応を開始

させる化合物であり、通常のラジカル性光重合開始剤を

使用することができる。

【0068】ラジカル性光重合開始剤としては、通常の

ラジカル性光重合開始剤を使用することができる。例え

ばアセトフェノン、アセトフェノンヘンシタル、

アセトラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル-1-オン、カル

バニール、キサンチン、4-クロロベンゾフェノン、

4,4'-ジプロピルベンゾフェノン、1,1-ジメトキ

シチオキシベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メト

キシベンゾフェノン、チオキサントンの系化合物、2-メ

チル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-メル

フオリノプロピル-2-オン、2-ベンジル-2-ジ

メチルアミノ-1-(4-メルカプトフェニル)-2-

クセン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-ト

リメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサ

イド(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-

トリ-メチルベンゾイルホスフィンオキサ

イルジメチルタル、1-ヒドロキシクロヘキシル

エニル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェ

ニルプロピル-1-オン、フルオレン、フルオレ

ン、ベンズアルデヒド、ベンゾイルエーテル、ベン

ゾイルエーテル、ベンゾフェノン、ミエー

ン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-

ネトラ(1-プロピル-オキシカルボニル)ベンゾ

ノン(BTTB)、およびBTTBとキサンチン、チオ

キサントン、クワリツ、クワリツその他の色素増感

剤との組み合わせなどを挙げることができる。これらの

うち、ベンジルメチルタル、1-ヒドロキシ

クロヘキシルジフェニルホスフィンオキサ

イル-2-ジメチルアミノ-1-(4-メルカプト

フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェ

ニル)-プロピル-1-オンなどが特に好ましいが、これ

ら例示に限定されるものではない。

【0069】カチオン重合性あるいはラジカル重合性有

機化合物以外の、必要に応じて樹脂組成物に配合される

成分としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノ

ールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどの

アミン系化合物からなる光増感剤(重合促進剤)、チオ

キサントン、チオキサントンの誘導体、アセトラ

キノン、アセトラキノンの誘導体、アセトラ

キノン、ベンゾイルエーテル、ベンゾ

イルエーテル、ベンゾイルエーテルなどからなる

光増感剤、ヒニルエーテル類、ヒニルアルキル類、ヒ

ニルケトン類、ケトンアクリレート類、ヒニルケ

トン類などの反応性希釈剤を挙げることができる。

【0070】また、本発明の樹脂組成物には、各種の添

加剤が含まれていてもよい。かかる添加剤としては、

カチオン重合性有機化合物として上で説明したエホキシ

基含有化合物(II)およびその他のエホキシ化合物以外の

エホキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウ

レタン、ポリアクリレート、ポリクロロアクリレート、

アクリル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

ル、ポリエチレン、アクリル-アクリレート、アクリ

適に使用される。すなわち、本発明の樹脂組成物に対し、可視光、紫外光、赤外光等の光を選択的に照射して、硬化に必要なエネルギーを供給する光学的立体造形法により、所望の形状の立体形状物を製造することができる。

【0072】樹脂組成物に光を場所的に選択的に照射する手段としては、特に制限されるものではなく、種々の手段を採用することができる。例えば、光源としてレーザー光、レンズ、ミラーなどを用いて得られた収束光等を使用でき、その収束光を樹脂組成物上に走査させる手段、所定のバターンによる光透過部を有するマスクを用い、このマスクを介して非収束光を樹脂組成物に照射する手段、多数の光ファイバーが束ねられてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のバターンに対応する光ファイバーを介して光を樹脂組成物に照射する手段等を採用することができる。また、マスクを用いる手段においては、マスクとして、液晶表示装置と同様の原理により、所定のバターンに従って、光透過領域と光不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成するものを用いることもできる。以上において、目的とする立体形状物が破損部分を生ずるものまたは高い寸法精度が要求されるものである場合には、樹脂組成物に選択的に光を照射する手段として、スポット径の小さいレーザー光を走査する手段を採用することが好ましい。

【0073】なお、容器内に収容されている樹脂組成物における光の被照射面（例えば収束光の走査平面）は、当該樹脂組成物の液面、透光性容器の器壁との接界面の何れであつてもよい。樹脂組成物の液面または器壁との接界面を光の被照射面とする場合には、容器の外部から直接または器壁を介して光を照射することができる。

【0074】前記の光学的立体造形法においては、通常、樹脂組成物の特定部分を硬化させた後、光の照射位置（照射面）を、該硬化部分から未硬化部分に連続的にまたは段階的に移動させることにより、硬化部分を積層させて所望の立体形状とする。ここで、照射位置の移動は種々の方法によって行うことができ、例えば光源、樹脂組成物の収容容器、樹脂組成物の該硬化部分の何れかを移動させたり当該容器に樹脂組成物を追加供給するなどの方法を挙げることができる。

【0075】前記の光学的立体造形法の代表的な一例を説明すると、収容容器内において昇降が自由にコントロールできる支持スライジを樹脂組成物の液面から微小量降下（沈降）させることにより、当該支持スライジ上に樹脂組成物を供給してその薄層（1）を形成する。次いで、この薄層（1）に対して所定バターンで場所的に選択的に光を照射することにより、前記硬化樹脂層（1）上に樹脂組成物を供給してその薄層（2）を形成し、この薄層（1）を形成する。次いで、この硬化樹脂層（1）上に樹脂組成物を供給してその薄層（2）を形成し、この薄層（1）に対して所定バターンで場所的に選択的に光を照射することにより、前記硬化樹脂層（1）上にこれと連

続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層（2）を形成する。そして、目的とする立体形状に応じて光照射されるバターンを変化させながら或いは変化させずに、この工程を所定回数（ n 回）繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層（1）～（ n ）が一体的に積層されてなる立体形状物が造形される。

【0076】このようにして得られる立体形状物を収容容器から取り出し、その表面に残存する未反応の樹脂組成物を除去した後、必要に応じて洗浄する。ここで、洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系有機溶剤、酢酸エチルなどのエステル系有機溶剤、チルベン系、グリコールエーテル系エスチル系に代表される有機溶剤、低粘度の熱硬化性樹脂および光硬化性樹脂を挙げることができる。

【0077】洗浄に際して、表面平滑性の良好な立体形状物を製造する場合には、前記熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂を使用して洗浄することができる。この場合には、洗浄に使用した硬化性樹脂の種類に応じて、無照射または光照射によるホストキュアを行う必要がある。なお、ホストキュアは、表面の樹脂を硬化させるだけでなく、立体形状物の内部に残存することのある未反応の樹脂組成物をも硬化させることができるので、有機溶剤により洗浄した場合にもホストキュアを行うことができる。

【0078】このようにして得られる立体形状物は、機械的強度および寸法精度などが高く、耐熱性にも優れている。また、当該立体形状物は、形状安定性および物性安定性に優れ、機能確認のための試作品などとしても好適に使用することができる。

【0079】さらに、立体形状物の表面強度および耐熱性を向上させるためには、洗浄処理を施した後、熱硬化性または光硬化性のハーフコート材を使用することが好ましい。かかるハーフコート材としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などからなる有機コートを、あるいは無機ハーフコートを使用することができ、これらのハーフコート材は、1種単独または2種以上のものを組み合わせて使用することができる。

【0080】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

<実施例1>表1に示す配合処方に従って、（A）成分として（1、4-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメキシ）メチル）ペンゼンを90重量部、（B）成分であるエポキシ変性ポリアリジエンであるエポリドPB3600を9重量部、（C）成分としてUVI-6974（ユニオンカーバイド社製、内容は上述のとおり）1重量部とを攪拌容器内に仕込み、60℃で1時間攪拌することにより、透明な液状組成物を得た。

<実施例2～5>表1に示す配合処方に従って、（A）

28

【0081】＜比較例1～4＞表1に示す配合方式に従って、表示の成分を配合成分として選択した以外は、実施例1と同様にして透明な液状樹脂組成物（比較用の樹脂組成物）を得た。各樹脂組成物は次のような特徴を有

比較例 2: (A)成分の代わりに 3, 4-エポキシシクロ
ヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキシル

比較例 4: エポキシ/アクリルモノマーハイブリッド型
光硬化性樹脂組成物である。

カレタノアクリレート合成

✱

10831

。ついで又、その時

【0082】液状樹脂組成物の調整

攪拌機を備えた反応容器に、ウレタンアクリレート〔U-1〕を36重量部、反応希釈剤としてトリシクロヘキサメチレンジアクリレート18重量部、イソボルニルアクリレート23重量部、アクリルモノルホルポルニルアクリレート16重量部、光開始剤として1-ヒドロキシブチル-2-ヒドロキシプロピルエーテルを50〜60℃で攪拌混合し、透明液状樹脂を得る。

【差】
【0800】

【0084】＜樹脂組成物の評価＞実施例1～5および比較例1～5により得られた光硬化性樹脂組成物のそれぞれについて、下記の評価方法に従って、樹脂液の硬化性、硬化プロットの粘性、立体形状物の造形性を評価した。結果を表2に示す。

※〔樹脂液の硬化性〕樹脂液の硬化性は、光の照射量に対する樹脂組成物の重合反応および架橋反応の程度（硬化度）であり、硬化度は硬化物の力学特性、例えばヤング率、曲げ弾性率などに影響を与える。すなわち、光硬化性が良いということは、照射光量が増加しても、得られ

※50

温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内で、引張速度5.0mm/min、標線間距離25mmの条件で破断伸びを前記の引張り試験機で測定した。

〔立体形状物の造形性〕立体形状物の造形性の評価は、各段階後から造形された立体形状物の寸法精度と造形に要した時間を測定し行った。

(1) 立体形状物の造形：実施例1～5および比較例1～5により調製された樹脂組成物の各々を用い、光造形装置（商品名ソリッドフリエータースCS-1000H D、ソニー（株）製）により、下記の造形条件に従って、図1に正面図で示された、H型の立体形状物を造形した。この形状物の目標寸法はHを構成する二本の柱と水平なはりがともに断面が一辺6.4mmの正方形である角柱からなり、柱の長さが44.5mmではりの長さが88.8mmである。その他の目標寸法は図示の通りである。

【0087】造形された立体形状物は、温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内に24時間静置することにより状態調整した。

<造形条件>

(1) 液面におけるレーザー光強度：10mW
(ii) 走査速度：各樹脂組成物において硬化深さが0.15mmとなる適正走査速度
(iii) 形成する硬化樹脂層の厚み：0.1mm
(iv) 積層回数：445回

(2) 立体形状物の寸法精度の測定：得られたH型立体形状物において、図1のa、b、cのそれぞれの位置における立体形状物の実際の幅A、B、Cを、0.01mmまで測定可能なノギスを使用して測定し、下記式(1)、(II)により求めた寸法AとBの差、寸法CとBの差から立体形状物の寸法精度を評価した。

【0088】

ABの寸法差＝(A-B) (1)

CBの寸法差＝(C-B) (II)

(3) 造形時間の測定

上記光造形装置において、図1のH型立体形状物を造形するのに要した時間を測定した。

【0089】

【表2】

る硬化物の力学特性が変化しないことを意味する。本発明では、樹脂液の硬化性の評価を、異なる照射量で作製された硬化樹脂フィルム（ヤング率を測定することにより行った。

(1) 試験片の作製：アクリテータを用い、ガラス板上に樹脂組成物を塗布することにより、厚みが200μmの塗布膜を形成し、メタルハイトソープを装着したコンベア硬化装置（アイテラフックス（株）製：UB0311-00型）を用いて、当該塗布膜の表面に紫外線を照射して、硬化樹脂フィルムを作製した。紫外線の照射量は100mJ/cm²または500mJ/cm²とした。作製された硬化樹脂フィルムを、温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内に1時間静置することにより試験片を調整し、測定に供した。

(2) ヤング率測定：温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内で、各照射量で作製された試験片について、引張速度1mm/min、標線間距離25mmの条件でヤング率を測定した。測定は引張り試験機（島津製作所（株）製、AUTOGRAF AGS-1KND）で行った。

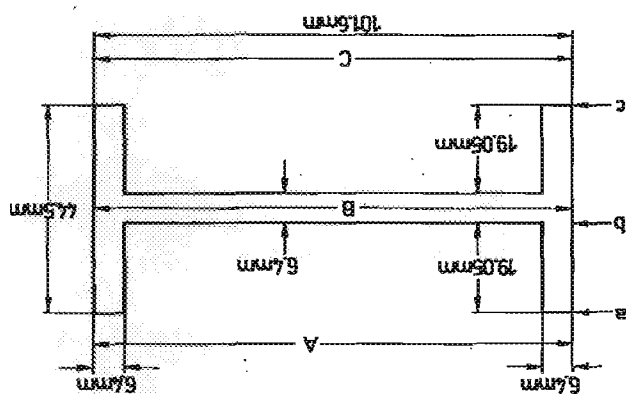
【0085】〔硬化フィルムの靱性〕硬化物の靱性は、外部から与えられる応力による破れにくさを表すものであり、その指標として破断伸びがある。本発明では、硬化フィルム（ヤング率）の靱性の評価は、硬化樹脂フィルム（ヤング率）の破断伸びを測定することにより行った。

(1) 試験片の作成
アクリテータを用い、ガラス板上に樹脂組成物を塗布することにより、厚みが200μmの塗布膜を形成し、メタルハイトソープを装着したコンベア硬化装置を用いて、当該塗布膜の表面に紫外線を照射（照射量500mJ/cm²）して、完全に硬化しないように照射を中止した。こうして半硬化樹脂フィルムを作製した。次に、ガラス板から半硬化樹脂フィルムを剥離し、離型紙に載せ、最初に紫外線を照射した面とは反対側の面から紫外線を照射（照射量500mJ/cm²）して、硬化樹脂フィルムを作製した。

【0086】作製された硬化樹脂フィルムを温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内に24時間静置することにより試験片を作成し、測定に供した。

(2) 破断伸び測定

【図1】



フロッピーディスクの構造

(72)発明者 竹内 章

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成工業株式会社内

(72)発明者 宇加地 孝志

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成工業株式会社内

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photo-setting resin constituent for optical solid modeling.

[0002]

[Description of the Prior Art] By repeating the process of carrying out an optical exposure selectively and forming a cured resin layer in the liquefied substance of a photorealist in recent years, the optical solid modeling method the cured resin layer concerned forms the cubic shape thing which it comes to laminate in one is proposed (JP, 60-247515, A.) Refer to U.S. Pat. No. 4,575,330 (JP, 62-35966, A), JP, 62-101408, A, and JP, 5-24119, A.

[0003] Explanation of the typical example of this optical solid modeling method will form the cured resin layer which has a predetermined pattern by irradiating selectively the oil level of the liquefied substance (photo-setting resin constituent) of a photorealist accommodated in the container with lights, such as ultraviolet laser. Subsequently, laminating formation of the new cured resin layer is carried out in one so that this may be followed on the cured resin layer formed by preceding on this cured resin layer by supplying the photo-setting resin constituent of a part further, and irradiating that oil level selectively. And the cubic shape thing in which it comes to laminate two or more cured resin layers in one is formed by the number of predetermined times repeating the above-mentioned process, without making it change,

changing the pattern in which light is irradiated. Even if this optical solid modeling method has the complicated shape of the cubic shape thing made into the purpose, since it can moreover obtain easily in a short time, it attracts attention.

[0004] As a photo-setting resin constituent used for the optical solid modeling method in the former, it is the following. (b)-[*] A resin composition [like] is publicly known.

(b) Urethane (meta) acrylate, oligoesters (meta) acrylate, The resin composition containing

radical polymerization nature organic compounds, such as epoxy (meta) acrylate, a thiol and an ene compound, and photosensitive polyimide (for example, refer to JP,1-204915,A, JP,2-208305,A, and JP,3-160013,A).

[**]The resin composition containing cationic polymerization nature organic compounds, such as an epoxy compound, cyclic ether compound, annular lactone compound, cyclic acetal compound, annular thioether compound, and spiro orthoester compound and a vinyl ether compound (for example, refer to JP,1-213304,A).

[**]The resin composition containing a radical polymerization nature organic compound and a cationic polymerization nature organic compound (for example, refer to JP,2-28261,A, JP,2-75618,A, and JP,6-228413,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the photo-setting resin constituent used for such a solid modeling method is required to harden promptly by optical exposure while viscosity can form a smooth oil level low promptly from a viewpoint of performing the efficient Mitsuzo form. It not being what swells the hardened material for which a cubic shape thing is constituted, and the thing with small deformation, such as lifting of a projecting part, resulting from the cure shrinkage at the time of photo-curing which curves and is over are required of the photo-setting resin constituent concerned.

[0006]Although the cubic shape thing obtained by the optical solid modeling method is used as a master of the prototype for the model for considering a design, and function confirmation, and a mold, etc., The cubic shape thing to use especially as a prototype of function confirmation is required to have sufficient mechanical strength which can bear that processing faithful to engineering drawing is performed in high accuracy, and a service condition, toughness, heat resistance, and moisture resistance etc.

[0007]However, conventionally, the above-mentioned demand is not satisfied enough and a publicly known resin composition describes it above, for example, (b) Urethane (meta) acrylate, oligoesters (meta) acrylate, The problem that the cubic shape thing concerned changes temporally for the residual strain resulting from cure shrinkage (lifting of a projecting part) is one of those [cubic shape] which are produced by the Mitsuzo form carrying out the resin composition containing optical radical polymerization nature organic compounds, such as epoxy (meta) acrylate. [curve and] Although the problem by such temporal modification is solvable to some extent by amendment of input CAD data, etc., it cannot fully cope with it depending on amendment of input CAD data with complication of the shape in these days, minuteness making, and diversification of an operating environment.

[0008]When performing the Mitsuzo form using the resin composition containing the optical cationic polymerization nature organic compound containing the epoxy compound of (**), it has the fault that the photo-curing speed of resin liquid is slow as compared with an optical radical

polymerization nature resin composition, and the time which modeling takes is long. The cubic shape thing obtained using the optical cationic polymerization nature resin composition which contains a publicly known epoxy compound conventionally is not fully provided with the toughness required of the prototype of function confirmation, etc.

[0009]moreover[**] Photo-curing speed sufficient with the hybrid type photo-setting resin constituent of the acrylate monomer and the epoxy compound which is cationic polymerization nature compounds, for example (meta) which are optical radical polymerization nature compounds cannot be obtained.

[0010]This invention is made in order to solve the problem of the above conventional technologies.

[0011]The purpose of this invention is to provide the resin composition for optical solid modeling which modeling is completed for a short time in order to harden promptly by optical exposure, and has toughness with an expensive hardened material obtained in the top where cure shrinkage is small, and has close dimensional accuracy.

[0012]

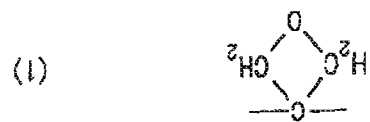
[Means for Solving the Problem]A photo-setting resin constituent for optical solid modeling of this invention contains a compound which has the (A) oxetane ring, the (B) epoxy group containing compound, and (C) cationic photopolymerization initiator.

[0013]

[Embodiment of the invention]

(A) It is following formulas the compound (A) which has an oxetane ring which constitutes the photo-setting resin constituent for optical solid modeling of compound this invention which has an oxetane ring (henceforth a "resin composition"), and (it also called the following "(A) ingredient") (1). : [0014]

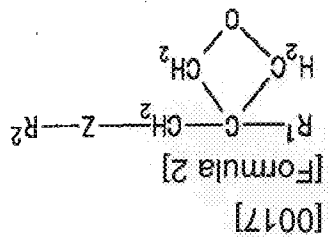
[Formula 1]



It is a compound which comes out and has one or more oxetane rings expressed. This compound causes a polymerization reaction and crosslinking reaction by carrying out an optical exposure under existence of a cationic polymerization nature photopolymerization initiator.

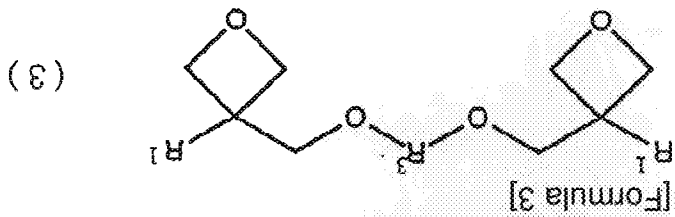
[0015]As a compound (A) which has such an oxetane ring, if it is a compound which has one or more oxetane rings, various things can be used. It illustrates below.

[0016]As a compound which has one oxetane ring, the compound etc. which are shown with a following general formula (2) are mentioned.



General formula (2) Setting, Z shows an oxygen atom or a sulfur atom. R¹ A hydrogen atom, a fluorine atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, it is an aryl group, a furil group, or a thienyl group with 6-18 carbon atoms, such as number of carbon atoms 1-6 piece fluoro alkyl groups, such as number of carbon atoms 1-6 piece alkyl groups, such as a butyl group, a trifluoromethyl group, a perfluoro ethyl group, and a perfluoro propyl group, a phenyl group, and a naphthyl group. R² Number of carbon atoms 1-6 piece alkyl groups, such as a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group, 1-propenyl group, 2-propenyl group, a 2-methyl-1-propenyl group, A 2-methyl-2-propenyl group, 1-butenyl group, 2-butenyl group, Number of carbon atoms 2-6 piece alkenyl groups, such as 3-butenyl group, A phenyl group, An aryl group with 6-18 carbon atoms, such as a naphthyl group, an ANTONIRU group, and a phenan tolyl group; Benzyl, Fluorobenzyl, a methoxybenzyl group, a phenethyl group, a styryl group, An alkyl group with the substitution of a cinnamyl group, an ethoxybenzyl group, etc., or 7-18 unsubstituted carbon atoms; A phenoxyethyl group, The basis which has an aromatic ring of others, such as aryloxy alkyls, such as a phenoxyethyl group; An ethyl carbonyl group, Number of carbon atoms 2-6 piece alkyl carbonyl groups, such as a propylcarbonyl group and a butyl carbonyl group; An ethoxycarbonyl group, Number of carbon atoms 2-6 piece alkoxycarbonyl groups, such as a carbopropoxy group and a butoxycarbonyl group; An ethylcarbonyl group, a propylcarbonyl group, a butylcarbonyl group, They are number of carbon atoms 2-6 piece N-alkyl carbamoyl groups, such as a pentylcarbamoyl group, etc.

[0018]As a compound which has two oxetane rings, a compound etc. which are shown with a following general formula (3) are mentioned.



[0019]In a general formula (3), R¹ is as the definition in said general formula (2). R³, for example lines, such as ethylene, a propylene group, and a butylene group, or the letter of

sufficient as R_3 .

[Formula 4]



group, or a carbamoyl group, and x is an integer of 1-4.

[Formula 5]


$$\text{SO}_2, \text{-C(CF}_3)_2, \text{ or -C(CH}_3)_2$$

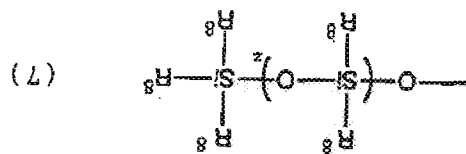
[Formula 6]



In a general formula (6), R^6 is an aryl group with 6-18 carbon atoms, such as number of carbon atoms 1-4 piece alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group, a phenyl group, and a naphthyl group. y is an integer of 0-200. R^7 is an aryl group with 6-18 carbon atoms, such as number of carbon atoms 1-4 piece alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group, a phenyl group, and a naphthyl group. The basis shown with a following general formula (7) may be sufficient as R^7 .

[0023]

[Formula 7]

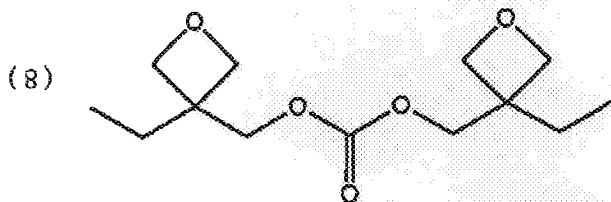


(7)

In a general formula (7), R^8 is an aryl group with 6-18 carbon atoms, such as number of carbon atoms 1-4 piece alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group, a phenyl group, and a naphthyl group. z is an integer of 0-100. [0024] As an example of a compound of having two oxetane rings, a compound etc. which are shown are mentioned with the following formula (8), (9), and (10).

[0025]

[Formula 8]



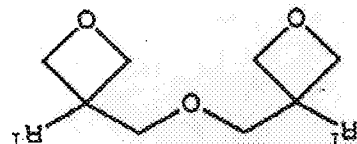
(8)

[Formula 9]



(9)

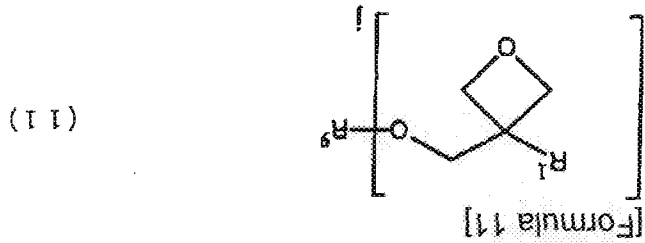
[Formula 10]



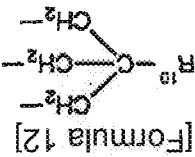
(10)

In a formula (10), R^1 is as the definition in said general formula (2).

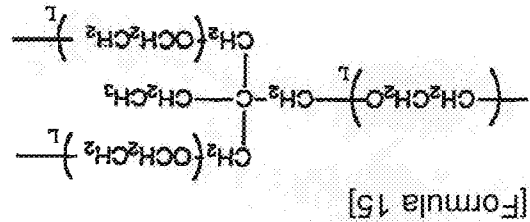
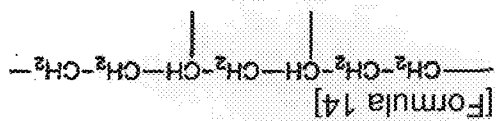
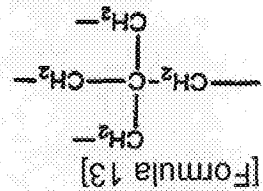
[0026] As a compound which has three or more oxetane rings, a compound etc. which are shown with a following general formula (11) are mentioned.



in a general formula (11), R^1 is as the definition in said general formula (2). The letter of branching or a linear alkylene group with 1-30 carbon atoms which R^9 shows the organic group of 3 - 10 value, for example, are shown by following formula (12) - (14), such as a basis, A line or a letter polysiloxane content group of branching shown by the letter poly (alkyleneoxy) group of branching, a following formula (16), or formulas (17), such as a basis shown with a following formula (15), is mentioned. j shows the integer of 3-10 equal to the valence of R^9 .



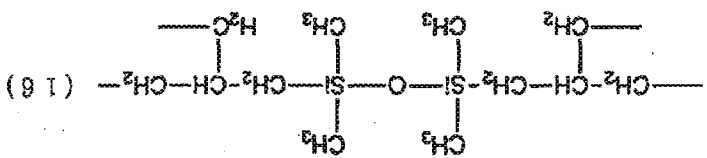
in a formula (12), R^{10} is number of carbon atoms 1-6 piece alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, and a propyl group.]



[In a formula (15), L is the same or different and is an integer of 1-10.]

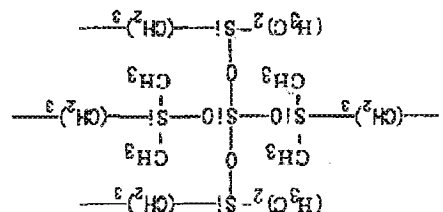
[0029]

[Formula 16]



(117)

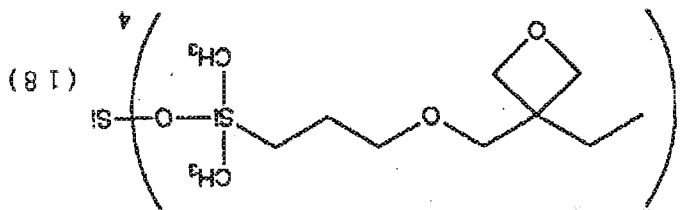
[Formula 17]



As an example of a compound of having three or more oxetane rings, the compound etc. which are shown with a following formula (18) are mentioned.

[0030]

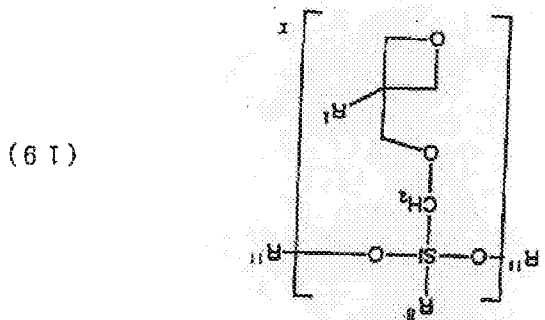
[Formula 18]



The compound expressed with the following general formula (19) may have 1-10 oxetane rings.

[0031]

[Formula 19]



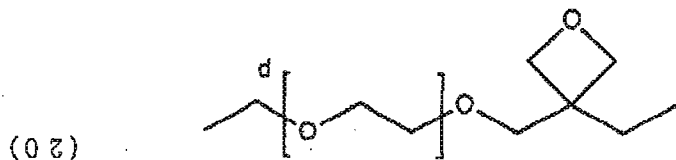
In a formula (19), R¹ is a general formula (2). It is as the definition which can be set and R⁸ is as the definition in a formula (7). R¹¹ is an alkyl group or trialkylsilyl groups (here) with 1-4

carbon atoms, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group, an alkyl group is the same or different, for example, is a thing with 3-12 carbon atoms, such as a trimethylsilyl group, a triethyl silyl group, a TORIPURO pill silyl group, and a tributyl silyl group, -- it is -- r shows the integer of 1-10.

[0032] The compound which has the with a number average molecular weight of about 1000 to 5000 of the polystyrene conversion measured with gel permeation chromatography besides the above-mentioned example amount of polymers as a compound (A) which has an oxetane ring is also mentioned. The compound expressed with the following formulas (20), (21), and (22) as such an example is mentioned.

[0033]

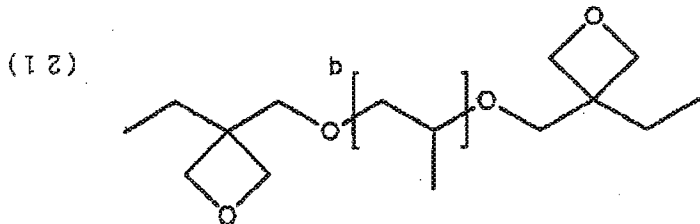
[Formula 20]



(Here, p is an integer of 20-200.)

[0034]

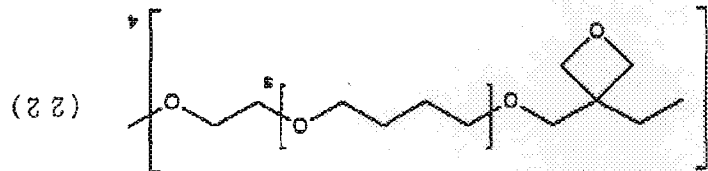
[Formula 21]



(Here, q is an integer of 15-100.)

[0035]

[Formula 22]



(Here, s is an integer of 20-200.)

The example of a compound (A) of having the oxetane ring explained above is as follows.
<Compound which has one oxetane ring> 3-ethyl-3-hydroxyethyloxetane, 3-(meta)

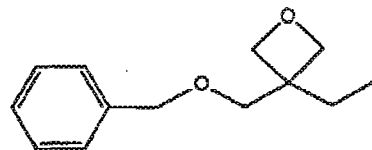
aryloxymethyl 3-ethyl oxetane, methylbenzene (3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy), 4-fluoro- [1-(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) methyl] Benzene, 4-methoxy- [1-(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) methyl] Benzene, [1-(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) ethyl] Phenyl ether,

http://www4.jpdl.inpiti.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.jp... 3/11/2008

OKISETA nil methoxy)ethane shown by a formula (25), trimethylopropanetris(3-ethyl-3-OKISETA nil methyl) ether shown by a formula (26), and a compound expressed with said general formula (19) are mentioned.

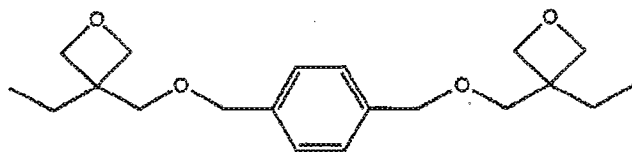
[0037]

[Formula 23]



(23)

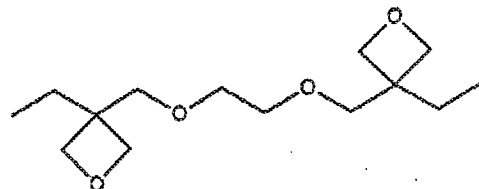
[Formula 24]



(24)

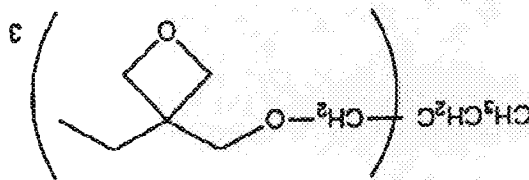
[0038]

[Formula 25]



(25)

[Formula 26]



(26)

the compound which has these oxetane rings is one-sort independent -- it is -- it can be used combining two or more sorts.

[0039] The content ratio of the (A) ingredient in the resin composition of this invention is usually made into 30 to 97 % of the weight, and is especially made into 50 to 95 % of the weight

preferably 40 to 96% of the weight. (A) When too little [the content ratio of an ingredient], the cationic polymerization reaction velocity (cure rate) of the resin composition obtained becomes small, and there is a tendency for modelling to take a long time or for resolution to fall. (A)

When the content ratio of an ingredient is excessive, be in the tendency for the toughness of a hardened material to fall or for cationic polymerization reaction velocity (cure rate) to fall. (B)

The epoxy group containing compound (B) which constitutes the resin composition of epoxy

group containing compound this invention, and (it is also called the following "(B) ingredient"). The number average molecular weight of the polystyrene conversion which has an epoxy group and was measured with gel permeation chromatography in that the viscosity of the resin composition obtained, the time which modeling takes, and the toughness of hardened material acquired become better, it is preferred that it is [or more 1000] 20,000 or less, it is 10,000 or less [1500 or more] more preferably, and is 5000 or less [2000 or more] still more preferably.

[0040]As an epoxy group containing compound (B), it is (1), for example, A carbon-carbon double bond of a correspondence compound which has ethylene nature unsaturation bond groups Hydrogen peroxide, Epoxy denaturation compound; (2) obtained by a method of epoxidating with suitable oxidizers, such as a peroxy acid, a radical polymerization nature monomer which contains an epoxy group in intramolecular is polymerized. Epoxy group content polymer; (3) obtained An epoxy group containing compound etc. which are obtained by a manufacturing method with a method publicly known in itself of making a compound which has functional groups, such as a hydroxyl group, react to epichlorohydrin, etc. are mentioned. [0041]in order for a number average molecular weight of polystyrene conversion which is

made desirable as an epoxy group containing compound (B) and which was mentioned above to obtain or more 1000 a thing which is 20,000 or less, in the case of a process of the above-mentioned process (1), a number average molecular weight of polystyrene conversion should just use or more 1000 less than 20,000 thing as a compound which has the ethylene nature unsaturation bond groups which is a raw material, Process (2) What is necessary is just to adjust to a case by a publicly known method so that polymer of a desired degree of polymerization may be obtained. Process (3) A number average molecular weight of

polystyrene conversion should just use or more 1000 less than 20,000 thing for a case as a compound which has functional groups, such as a hydroxyl group which is a raw material. [0042]Above (1) As an epoxy denaturation compound, A compound which epoxidated polymers (**), such as a polymer of a conjugated diene system monomer, a copolymer of a conjugated diene system monomer and a compound which has ethylene nature unsaturation bond groups, a copolymer of a diene system monomer and a compound which has an

ethylene nature unsaturation unity group, and crude rubber, is mentioned. For example, a compound which epoxidated a polymer of conjugated diene system monomers, such as a butadiene monomer and an isoprene monomer; A conjugated diene system monomer and ethylene, A compound which epoxidated a copolymer with a compound which has ethylene nature unsaturation bond groups, such as propylene, a butene, isobutylene, and styrene; A compound which has ethylene nature unsaturation bond groups, such as a dicyclopentadiene; a which epoxidated a copolymer with diene system monomers, such as a dicyclopentadiene; a compound etc. which epoxidated a double bond which it has in intramolecular, such as crude

rubber, are mentioned. As a commercial item, for example as epoxidation polybutadiene, A thing of trade names, such as Poly bd R-45 EPI (above, Idemitsu Petrochemistry), R-15EPI, R-45EPI (above, Nagase Brothers Chemical Industry), and EPOLEAD PB3600 and PB4700 (above, Daicel Chemical Industries, Ltd.), is mentioned. As an epoxy denaturation compound of Butadiene Styrene, he is the EPO friend. What can be obtained with trade names, such as ESBS AT014, AT015, and AT000 (above, Daicel Chemical Industries, Ltd.), is mentioned. [0043]Above (2) As an epoxy group content polymer, For example, glycidyl (meta) acrylate, vinyl cyclohexene oxide, 4-vinylepoxy cyclohexane, 3, 4-epoxy cyclohexylmethyl (meta) acrylate, Homopolymers, such as caprolactone denaturation 3,4-epoxy cyclohexylmethyl (meta) acrylate, or a copolymer with other vinyl system monomers is mentioned, and these have a number average molecular weight of polystyrene conversion in or more 1000 20,000 or less range.

[0044]Above (3) As an epoxy group containing compound obtained by the reaction of a compound and epichlorohydrin which have functional groups, such as a hydroxyl group, a content polybutadiene and epichlorohydrin are mentioned. As a commercial item, it is Poly bd R-45 EPT (above), for example. What can be obtained with trade names, such as Idemitsu Petrochemistry, R-15EPT, and R-45EPT (above, Nagase Brothers Chemical Industry), is mentioned, and these have a number average molecular weight of polystyrene conversion in or more 1000 20,000 or less range.

[0045]Also in an epoxy group containing compound illustrated above, Poly bd R-45EPI, R-15EPI, R-45EPI, and EPOLEAD PB3600 and PB4700 are especially mentioned as a desirable example as a (B) ingredient. the above-mentioned epoxy group containing compound is one-sort independent -- it is -- the (B) ingredient can be constituted combining two or more sorts. [0046]A content ratio of the (B) ingredient in a resin composition of this invention is usually made into 3 to 50 % of the weight, is preferably made into 4 to 40 % of the weight, and is made into 5 to 30 % of the weight still more preferably. (B) When too little [a content ratio of an ingredient], cationic polymerization reaction velocity (cure rate) of a resin composition obtained becomes small, and there is a tendency for modeling to take a long time, for resolution to fall, or for the toughness of a hardened material to fall. (B) When a content ratio of an ingredient is excessive, viscosity of a resin composition increases and be in a tendency for modeling to take a long time. (C) When a cationic photopolymerization initiator (C) which constitutes a resin composition of cationic photopolymerization initiator this invention, and (it is also called the following "(C) ingredient") receive energy lines, such as light, they are the above (A) and a compound which makes cationic polymerization of the (B) ingredient start. [0047]Cationic photopolymerization initiator (C) Onium salt which has the structure expressed with a following general formula (27) as a desirable example can be mentioned. This onium

salt is a compound which emits Lewis acid by receiving light.



[A cation is onium ion among a formula and W S, Se, Te, P, It is As, Sb, Bi, O, I, Br, Cl, or

N⁺⁺N, and R¹², R¹³, R¹⁴, and R¹⁵ are the same or different organic groups, a, b, c, and d are the integers of 0-3, respectively, and their (a+b+c+d) is equal to a valence of W. M is a

halogenide complex. It is metal or metalloid which constitutes a neutral atom of [MX^{n+m}], for

example, they are B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, aluminum, Ca, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co, etc. X is halogen atoms, such as F, Cl, and Br, m is an electric charge of net of halogenide complex ion, and n is a valence of M.]

In a general formula (27), as an example of onium ion, Diphenyliodonium, 4-methoxy

diphenyliodonium, bis(4-methylphenyl)iodonium, Bis(4-tert-butylphenyl)iodonium, bis

(dodecylphenyl)iodonium, Triphenylsulfonium, diphenyl-4-thio phenoxyphenyl sulfonium, A bis [4-(diphenylsulfonio)-phenyl] sulfide, a bis[4-(4-(2-hydroxyethyl) phenyl) sulfonio)-phenyl]

sulfide, eta⁵-2,4-(cyclopentadienyl) [benzene [1,2,3,4,5,6-eta-(methylene)]-]-iron (1+) etc.

are mentioned.

[0048]As an example of negative ion (MX^{n+m}) in the above-mentioned general formula (27),

Tetrafluoroborate (BF⁴₋), hexafluorophosphate (PF⁶₋), Hexafluoroantimonate (SbF⁶₋),

hexafluoroarsenate (AsF⁶₋), hexachloro antimonate (SbCl⁶₋), etc. are mentioned. cationic

photopolymerization initiator (C) ***** -- in said general formula (27) as onium salt which can be used -- instead of [of [MX^{n+m}]] -- general formula: [MXⁿ(OH)]

(here, M, X, and n are as a definition about a general formula (27).) -- negative ion expressed. A perchlorate ion (ClO⁴₋), trifluoromethylsulfonic acid ion (CF³SO³₋), Onium salt which has

other negative ion, such as fluorosulfonic acid ion (FSO³₋), toluenesulfonic acid ion,

trinitrobenzenesulfonic acid ion, and trinitrotoluenesulfonic acid ion, is mentioned.

[0049]Cationic photopolymerization initiator (C) It carries out and there is aromatic onium salt as an example of usable onium salt. For example, an aromatic halo NIUM salt given in

JP,50-151996,A, JP,50-158680,A, etc., JP,50-151997,A, JP,52-30899,A, VA fellows aromatic onium salt given in VIA fellows aromatic-onium-salt; JP,50-158698,A given in JP,56-55420,A,

JP,55-125105,A, etc.; JP,56-8428,A, Aromatic diazonium salt given in oxo sulfoxonium salt;

JP,49-17040,A given in JP,56-149402,A, JP,57-192429,A, etc.; a thio kinky thread RIUMU salt given in a U.S. Pat. No. 4,139,655 specification etc. are preferred. Iron / allene complex, an

aluminum complex / photolysis silicon compound system initiator can be mentioned.

[0050](C) As a commercial item of a cationic photopolymerization initiator which can be used

as an ingredient, UVI-6950 and UVI-6970 (screw [4-(2-hydroxyethyl) phenyl] sulfonio) [phenylsulfide] [for example, UVI-6974(screw [4-diphenylsulfonio)-phenyl] A mixture of sulfide screw hexafluoroantimonate and diphenyl-4-thio phenoxypheyl

sulfoniumhexafluoroantimonate, UVI-6990 (above) (salt of hexafluorophosphate of UVI6974) Union Carbide and ADEKAOPUTOMA SP-151 and SP-170 (screw [4-(2-hydroxyethyl) phenyl] sulfonio) - phenylsulfide) SP-150 (hexafluorophosphate of SP-170), SP-171 (above) Asahi Denka Kogyo K.K., Irgacure 261 (C_{25} -2,4-cyclopentadiene 1-yl) [(1,2,3,4,5,6- C_{25} -1-methylethyl) benzene]-iron (1+)-hexafluorophosphate (1-) (above, Ciba-Geigy), CI-2481, CI-2624, CI-2639, CI-2064 (above, Nippon Soda Co., Ltd.), CD-1010, CD-1011, CD-1012 (above) (4-(2-hydroxytetradeca nyl oxy) diphenyliodoniumhexafluoroantimonate) Sartomer, DTS-102, DTS-103, NAT-103, NDS-103 (- dimethyl sulfoniumhexafluoroantimonate) (4-hydroxynaphthyl), TPS-102 (triphenylsulfoniumhexafluorophosphate), TPS-103 (triphenylsulfonium hexafluoroantimonate), MDS-103 (4-methoxyphenyl diphenyl sulfoniumhexafluoroantimonate), MP1-103 (4-methoxyphenyl iodonium hexafluoroantimonate), BBI-101 (bis(4-tert-butylphenyl)iodonium tetrafluoroborate), BBI-102 (bis(4-tert-butylphenyl) iodonium hexafluorophosphate), BBI-103 (above, Green Chemicals) (bis(4-tert-phenyl) iodonium hexafluoroantimonate), What can be obtained with trade names, such as Degacure K126 (screw [phenyl [4-(diphenylsulfonio)-]] sulfide screw hexafluorophosphate) (made by Degussa AG), is mentioned. UVI-6970, UVI-6974, ADEKAOPUTOMA SP-170, SP-171, CD-1012, and MP1-103 can use it preferably among these. However, it is not limited to these illustration.

[0051]the above-mentioned cationic photopolymerization initiator is one-sort independent -- it is -- the (C) ingredient can be constituted combining two or more sorts of things.

[0052]A content ratio of the (C) ingredient in a resin composition of this invention is usually made into 0.1 to 10 % of the weight, and is preferably made into 0.3 to 3 % of the weight still more preferably 0.2 to 5% of the weight. (C) When too little [a content ratio of an ingredient], the photoresist of a resin composition obtained cannot fall and a cubic shape thing which has sufficient mechanical strength cannot be modeled. When presenting the optical solid modeling method with a resin composition obtained on the other hand when this content ratio is excessive, a suitable light transmittance state (hardening depths) cannot be acquired, but there is a tendency for mechanical strengths, such as toughness, to fall, about a cubic shape thing obtained.

In addition, in a range which does not spoil an effect of this invention in a resin composition of ingredient this invention, it is the above-mentioned essential ingredient. [(A) Ingredient - (C) ingredient] An ingredient of an except can be made to contain if needed.

[0053]As such an arbitrary ingredient, cationic polymerization nature organic compounds other than the (A) ingredient and the (B) ingredient can be mentioned first. A cationic polymerization

nature compound is a compound which has an organic group which causes a polymerization reaction and crosslinking reaction under existence of acid or a cation, For example, epoxy compounds other than the (B) ingredient, an oxo run compound, a cyclic acetal compound, An annular lactone compound and thilrane compound, a thietane compound, a vinyl ether compound, A spiro orthoester compound, ethylene nature unsaturated compound, cyclic ether compound, annular thioether compound, and vinyl compound etc. which are resultants of an epoxy compound and lactone can be mentioned. Specifically, it is as follows.

[0054]As epoxy compounds other than an ingredient, for example (B) Alicyclic epoxy compound; 3,4-epoxycyclohexyl 3',4'-epoxy cyclohexane carboxylate, 2-(3,4-epoxy cyclohexane), dicyclopentadiene diepoxide, 11 (3,4-epoxycyclohexylmethyl) ether of ethylene glycol, An ethylene screw (3,4-epoxy cyclohexane carboxylate), Epoxidation tetrabenzyl alcohol, lactone denaturation epoxidation tetrahydro benzyl alcohol, Cyclohexene oxide, bisphenol A diglycidyl ether, Bisphenol F diglycidyl ether, bisphenol S diglycidyl ether, Hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether, hydrogenation bisphenol F diglycidyl ether, Hydrogenation bisphenol A D diglycidyl ether, bromination bisphenol A diglycidyl ether, Epoxy Bromination bisphenol F diglycidyl ether, bromination bisphenol S diglycidyl ether, Epoxy novolak resin, 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, Trimethylolpropane triglycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, Polypropylene glycol diglycidyl ether, Ethylene glycol, Propylene glycol, By adding one sort or two sorts or more of alkylene oxide to aliphatic polyhydric alcohol, such as glycerin. The monoglycidyl ether of diglycidyl ester species; aliphatic higher alcohol of poly glycidylethers; aliphatic series long chain dibasic acid of polyether polyol obtained; Phenol, cresol. Glycidyl ester species of monoglycidyl ether; higher fatty acid of polyether alcohol produced by adding alkylene oxide to butylphenol or these; Epoxidized soybean oil, Epoxy butyl stearate, epoxy stearic acid octyl, epoxidation linseed oil, etc. can be mentioned.

[0055]As other cationic polymerization nature organic compounds which can be used additionally, For example, oxo orchid species, such as a tetrahydrofuran and a 2,3-dimethyltetrahydrofuran; A trioxane, Cyclic acetal, such as 1,3-dioxolane and 1,3,6-trioxane cyclooctane; Beta propiolactone, Annular lactone, such as epsilon-caprolactone; An ethylene sulfide, a 1,2-propylene sulfide, thilrane [such as thioepichlorohydrin,] -- thietane [such as 3,3-dimethyl thietane,] -- ethylene glycol divinyl ether. Spiro orthoester species obtained by the reaction of a vinyl ether, epoxy compound and lactone, such as triethylene glycol divinyl

ether and trimethylolpropane TORIBI nil ether, Vinylcyclohexane, Ethylene nature unsaturated compounds, such as isobutylene and polybutadiene, a derivative of each compound of these, etc. can be mentioned.

[0056] Polyol can be contained in order to make a resin composition of this invention reveal morphological stability (control performance of temporal modification) and property stability (control performance of a change with time of a mechanical property) of a cubic shape thing which are acquired by the photoresist of a resin composition, and the Mitsuzo form. Polyol used has 3-6 hydroxyl groups preferably in [one or more] one molecule. On the other hand, in using polyol containing a hydroxyl group exceeding six pieces into one molecule, there is a tendency for elongation and toughness of a cubic shape thing obtained to fall.

[0057] As this polyol, for example Trimethylolpropane, glycerin, a compound containing a hydroxyl group more than trivalent [of a PENTAE isle toll, sorbitol, sucrose, a KUODO roll, etc.], Ethylene oxide (EO), propylene oxide (PO), butylene oxide, Polycaprolactone polyol obtained by denaturalizing by polyether polyol and a caprolactone which are obtained by denaturalizing with cyclic ether compounds, such as a tetrahydrofuran, Polyester polyol obtained by denaturalizing with polyester which consists of dibasic acid and diol can be mentioned. Specifically EO denaturation trimethylolpropane, PO denaturation trimethylolpropane, Tetrahydrofuran denaturation trimethylolpropane, caprolactone denaturation trimethylolpropane, EO denaturation glycerin, PO denaturation glycerin, tetrahydrofuran denaturation glycerin, Caprolactone denaturation glycerin, EO denaturation pentaerythritol, PO denaturation pentaerythritol, Tetrahydrofuran denaturation pentaerythritol, EO denaturation sorbitol, PO denaturation sorbitol, caprolactone denaturation sorbitol, EO denaturation sucrose, PO denaturation sucrose, EO denaturation sucrose, EO denaturation KUODORU, etc. can be illustrated. Among these, although EO denaturation trimethylolpropane, PO denaturation trimethylolpropane, caprolactone denaturation trimethylolpropane, PO denaturation glycerin, caprolactone denaturation glycerin, and PO denaturation sorbitol are preferred, it is not limited to these illustration.

[0058] as the commercial item of polyol which can be used -- Sun Knicks TP-400, Sun Knicks GP-600, and Sun Knicks GP-1000, Sun Knicks SP-750, Sun Knicks GP-250, Sun Knicks GP-400, and Sun Knicks GP-600 (above) Mitsuhiro -- Transformation, TMP-3 Glycol, and PNT-4, [Glycol and] EDA-P-4, EDA-P-8 (above, Japanese Emulsifier), G-300, G-400, G-700, T-400, EDP-450, SP-600, SC-800 (above) What can be obtained with trade names, such as Asahi Denka Kogyo K.K., TONE0301, TONE0305, TONE0310 (above, Union Carbide), the plaque cell 303, the plaque cell 305, and the plaque cell 308 (above, Daicel Chemical Industries, Ltd.), can be mentioned.

[0059] In a resin composition of this invention, an ethylene nature unsaturated monomer which

is a radical polymerization nature compound can be used together for improvement in mechanical strength of shaping material obtained, and shortening of modeling time. An ethylene nature unsaturated monomer is a compound which has an ethylene nature unsaturated bond (C=C) in a molecule, and can mention a monofunctional monomer which has one ethylene nature unsaturated bond in one molecule, and polyfunctional monomer which has two or more ethylene nature unsaturated bonds in one molecule.

[0060] As a monofunctional nature monomer which has one ethylene nature unsaturation bond groups in one molecule, For example, acrylamide, acryloyl morpholine (meta), 7-amino-3,7-

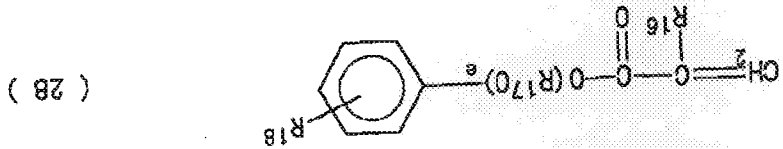
dimethyloctyl (meta) acrylate, isobutoxymethyl (meta) acrylamide, isobornyl oxyethyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Ethyldiethylene-glycol (meta) acrylate, t-octyl (meta) acrylamide, Diacetone (meta) acrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, Dicyclopentadiene (meta) acrylate, JISHIKURC pentenyloxyethyl (meta) acrylate, JISHIKURC pentenyl (meta) acrylate, N,N-dimethyl (meta) acrylamide tetra chlorophenyl (meta) acrylate, 2-tetrachlorophenoxyethyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, tetra bromo phenyl (meta) acrylate, 2-

tetrabromo phenoxyethyl (meta) acrylate, 2-trichlorophenoxy ethyl (meta) acrylate, tribromophenyl (meta) acrylate, 2-tribromophenoxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, vinylcaprolactam, N-vinyl pyrrolidone, phenoxyethyl (meta) acrylate, butoxyethyl (meta) acrylate, Pentachlorophenyl (meta) acrylate,

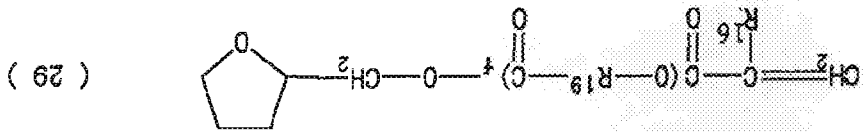
pentabromophenyl (meta) acrylate, Polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate, polypropylene-glycol mono- (meta) acrylate, being able to illustrate bornyl (meta-) acrylate, methyl TORIECHI range glycol (meta-) acrylate, and a compound expressed with following general formula (28) - (30), these are one-sort independent -- it is -- it can use combining two or more sorts.

[0061]

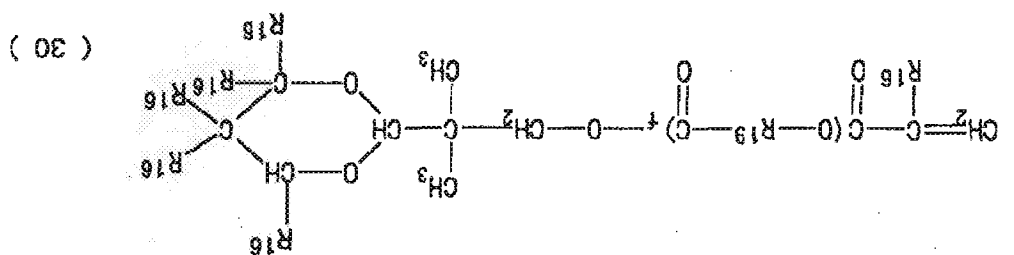
[Formula 27]



[Formula 28]



[Formula 29]



(General formula (28) In - (30), R^{16} a hydrogen atom or a methyl group) [show and] R^{17} - 2-6 carbon atoms -- the alkylene group of 2-4 is shown preferably -- R^{18} -- a hydrogen atom or 1-12 carbon atoms -- the alkyl group of 1-9 is shown preferably -- R^{19} -- 2-8 carbon atoms -- the alkylene group of 2-5 is shown preferably. e -- 0-12 -- it is an integer of 1-8 preferably -- f -- 1-8 -- it is an integer of 1-4 preferably.

these monofunctional nature monomers -- among them, although isobornyl (meta-) acrylate, lauryl (meta-) acrylate, and phenoxyethyl (meta-) acrylate are preferred, it is not limited to these illustration.

[0062]As a commercial item of these monofunctional nature monomers, For example, ARONIKKUSU M-101, M-102, M-111, M-113, M-117, M-152, TO-1210 (above) Toagosei, Inc., Kaya Rudd TC-110S, R-564, R-128H (above) Nippon Kayaku Co., Ltd., screw coat 192, screw coat 220, and screw coat 2311H.P., An available thing can be mentioned with trade names, such as the screw coat 2000, the screw coat 2100, the screw coat 2150, the screw coat 8F, and the screw coat 17F (above, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD.).

[0063]As a polyfunctional monomer which has two or more ethylene nature unsaturation bond groups in one molecule, For example, ethylene glycol di(metha)acrylate,

JISHIKUROPENNIRUJI (meta) acrylate, Triethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol di(metha)acrylate, Tricyclodecane diyl JIMECHI range (meta) acrylate, tris(2-hydroxyethyl)

ISOZHIANURETOJI (meta) acrylate, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(meth)acrylate, Caprolactone denaturation tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(meth)acrylate, TORIMECHI roll

pro pantry (meta) acrylate, EO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, PO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Tori propyleneglycol di(meth)

acrylate, Neopentyl glycol di(metha)acrylate, both-ends (meta) acrylic acid adducts of bisphenol A diglycidyl ether, 1, 4-butanediol di(metha)acrylate, 1, 6-hexanediol di(metha)

acrylate, Penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetra (meta) acrylate, Polyester TERUJI (meta) acrylate, poly ethylene glycol di(metha)acrylate, Dipentaerythritol

hexa (meta) acrylate, dipentaerythritol penta (meta) acrylate, Dipentaerythritol tetra (meta) acrylate, caprolactone denaturation dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Caprolactone

denaturation dipentaerythritol penta (meta) acrylate, Dilitmethyliol propane tetra (meta) acrylate, EO denaturation bisphenol A di(meth)acrylate, PO denaturation bisphenol A di(meth)

acrylate, EO denaturation hydrogenation bisphenol A di(meth)acrylate, PO denaturation hydrogenation bisphenol A di(meth)acrylate, EO denaturation bisphenol F di(meth)acrylate, being able to illustrate acrylate (meta-) of phenol novolac poly glycidyl ether, etc., these are one-sort independent -- it is -- it can use combining two or more sorts.

[0064]these polyfunctional monomers -- inside and TORIMECHI roll pro pantry (meta-)

acrylate, EO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, PO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Penta ERIS RITORITORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetra (meta) acrylate, Dipentaerythritol tetra (meta) acrylate, caprolactone denaturation penta (meta) acrylate, Although caprolactone denaturation dipentaerythritol penta (meta) acrylate and ditrimethylol propane tetra (meta) acrylate are preferred, it is not limited to these illustration.

[0065]As a commercial item of these polyfunctional monomers, For example, SA1002 (above, Mitsubishi Chemical, Inc.), screw coat 195, screw coat 230, screw coat 260, screw coat 215, screw coat 310, and screw coat 214H.P., The screw coat 295, the screw coat 300, the screw coat 360, screw coat GPT, The screw coat 400, the screw coat 700, the screw coat 540, the screw coat 3000, the screw coat 3700 (above) OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD., Kaya Rudd R-526, HDPA, NPDA, TPDA, MANDA, R-551, R-712, R-604, R-684,

PET-30, GPO-303, TMPTA, THE-330, DPHA, and DPHA-2C, DPHA-2I, D-310, D-330, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, T-1420, T-2020, T-2040, IPA-320, IPA-330, RP-1040, RP-2040, R-011, R-300, R-205 (above, Nippon Kayaku Co., Ltd.), ARONIKKUSU M-210, M-220, M-233, M-240, M-215, M-305, M-309, M-310, M-315, M-325, M-400, M-6200, M-6400 (above) Toagosei, Inc., light acrylate BP-4EA, BP-4PA, BP-2EA, BP-2PA, DCP-A (above, Kyoetsu Fatty chemistry Industry), New frontier BPE-4, TEICA, BR-42M, GX-8345 (above) Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd, ASF-400 (above, Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), A thing of acquisition can be mentioned with trade names, such as RIPOKISHI SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060 (above, Showa High Polymer Co., Ltd.), and NK ester A-BPE-4 (above, Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.).

[0066]The Tori (meta) acrylate compound illustrated above as this polyfunctional monomer, A tetra (meta) acrylate compound, a penta (meta) acrylate compound, A hexa (meta) acrylate compound is preferred and among these TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, EO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Although dipentaerythritol penta (meta) acrylate and especially ditrimethylol propane tetra (meta) acrylate are preferred, it is not limited to these illustration.

[0067]When blending an ethylene nature unsaturated monomer with a resin composition, in order to make the radical polymerization reaction start, a radical character photopolymerization initiator is also usually added. By receiving energy lines, such as light, it decomposes, and with

a free radical by which it is generated, a radical character photopolymerization initiator is a compound which makes a radical polymerization reaction of an ethylene nature unsaturated monomer start, and can use the usual radical character photopolymerization initiator.

[0068] The usual radical character photopolymerization initiator can be used as a radical character photopolymerization initiator. For example, an acetophenone, acetophenone benzyl ketal, anthraquinone, 1-(4-isopropylphenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one, Carbazole, xanthone, 4-chlorobenzophenone, 4,4'-diaminobenzophenone, 1,1'-dimethoxydeoxybenzoin, 3,3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone, A thioxan ton system compound, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino propan-2-one, 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-Butan-1-one, A triphenylamine, 2,4,6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-tri-methyl BENCHIRU phosphine oxide, Benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, fluorenone, a fluorene, benzaldehyde, benzoin ethyl ether, benzoin propyl ether, benzophenone, a Michler's ketone, 3-methylacetophenone, Combination with another 3,3',4,4'-tetra(t-butyl par oxy-carbonyl) benzophenone (BTTB) and BTTB and xanthene, thoxanthene, coumarin, keto coumarin, and dye sensitizing agent, etc. can be mentioned. Among these Benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, 2,4,6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide, 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)- Although especially butan-1-one etc. are preferred, it is not limited to these illustration.

[0069] As an ingredient blended with a resin composition if needed other than cationic polymerization nature or a radical polymerization nature organic compound, Triethanolamine, methyldiethanolamine, triethylamine, A photosensitizer which consists of amine system compounds, such as diethylamine (polymerization accelerator); A thioxan ton, A derivative of a thioxan ton, a derivative of anthraquinone and anthracene, A photosensitizer which consists of anthracene, a derivative of perylene and perylene, A photosensitizer which consists of benzophenone, benzoin iso-propyl ether, etc.; reactive diluent, such as vinyl ether, vinylsulfides, vinyl urethane, urethane acrylate, and vinyl urea, can be mentioned.

[0070] Various kinds of additive agents may contain in a resin composition of this invention. Epoxy resins other than an epoxy group containing compound (B) explained as a cationic polymerization nature organic compound as this additive agent in a top, and other epoxy compounds, Polyamide, polyamidoimide, polyurethane, polybutadiene, polychloroprene, Polyether, polyester, styrene butadiene styrene block copolymer, Petroleum resin, xylene resin, ketone resin, cellulosic resin, fluorene system oligomer, Polymer, such as silicone series oligomer and polysulfide system oligomer, thru/or oligomer, Polymerization inhibitor, such as phenothiazin and 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, other polymerization start auxiliary agents and antiaging agents, a levelling agent, a wettable improving agent, a surface-active agent, a plasticizer, UV stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a silane coupling agent, paints, a color,

etc. can be mentioned. In a resin composition of this invention, an inorganic bulking agent, an organic bulking agent, etc. may contain, As an inorganic bulking agent, inorganic solid particles and boric acid aluminum system compounds, such as a glass bead, talc particles, and oxidized silicon, A whisker etc. which consist of a basic-magnesium-sulfate system compound, an aluminum oxide, and an oxidized silicon system compound are mentioned. Organic solid particulates etc. which consist of bridge construction polystyrene system polymers, constructed type polymethacrylate system polymers of a bridge, polyethylene system polymers, polypropylene system polymers, etc. as an organic bulking agent are mentioned. What processed these inorganic bulking agents and an organic bulking agent by silane coupling agents, such as an aminosilane system, an epoxysilane system, and an acrylic silane system, can be used.

A resin composition of preparation this invention of a resin composition can be prepared by mixing an ingredient and various additive agents uniformly in addition it is blended an above-mentioned (A) ingredient - (C) ingredient and if needed.

[0071] An obtained resin composition is useful as a photo-setting resin constituent for optical solid modeling. In that case, it is preferred to have the viscosity of 50 - 10000cP for this resin composition in 25 **, and it is 100 - 5000cP more preferably.

A resin composition of this invention which is more than optical solid modeling and is produced by making is suitably used as liquefied resin material of a photoresist in the optical solid modeling method. That is, a cubic shape thing of desired shape can be manufactured to a resin composition of this invention by the optical solid modeling method which irradiates with lights, such as visible light, ultraviolet radiation, and infrared light, selectively, and supplies energy required for hardening.

[0072] Especially as a means to irradiate a resin composition selectively regarding the place, it is not restricted and various means can be adopted. For example, convergence light etc. which were obtained using a laser beam, a lens, a mirror, etc. as a light source can be used. A means to make the convergence light scan on a resin composition, and a mask which has a light transmission section of a predetermined pattern are used. A means to irradiate a resin composition via an optical fiber corresponding to a predetermined pattern in this light guide member etc. are employable using a means to irradiate a resin composition with non-convergence light via this mask, and a light guide member, by which it comes to bundle many optical fibers. In a means using a mask, what forms electrooptically a mask image which consists of a light transmission area and a light impermeability field by the same principle as a liquid crystal display according to a predetermined pattern can also be used as a mask. When it is what a thing in which a cubic shape thing carried out above with the purpose has a detailed portion, or close dimensional accuracy is required as, it is preferred to adopt a means to scan a laser beam with a small spot diameter as a means to irradiate a resin composition

selectively.

[0073]Irradiated planes (for example, scanning plane of convergence light) of light in a resin composition accommodated in a container may be any of an oil level of the resin composition concerned, and a contact surface with a container wall of a translucency container. When making an oil level of a resin composition, or a contact surface with a container wall into an irradiated plane of light, it can irradiate with light via direct or a container wall from the exterior of a container.

[0074]In the aforementioned optical solid modeling method, after stiffening a particular part of a resin composition, by moving an irradiation position (irradiation surface) of light to an uncured part continuously or gradually from a hardened portion, a hardening portion is made to laminate and it is usually considered as desired cubic shape. Here, movement of an irradiation position can be performed by various methods, for example, methods, such as moving any of hardened portions of a light source, a receiving container of a resin composition, and a resin composition they are, or carrying out additional supply of the resin composition to the container concerned, can be mentioned.

[0075]If a typical example of the aforementioned optical solid modeling method is explained, by carrying out fine amount descent (sedimentation) of the supporting stage which rise and fall can control freely in a receiving container from an oil level of a resin composition, on the supporting stage concerned, a resin composition will be supplied and the thin layer (1) will be formed. Subsequently, a cured resin layer (1) of a solid state is formed by irradiating with light selectively regarding the place with a prescribed pattern to this thin layer (1). Subsequently, by supplying a resin composition on this cured resin layer (1), forming that thin layer (2), and carrying out an optical exposure selectively regarding the place with a prescribed pattern to this thin layer (2), a new cured resin layer (2) is formed so that this may be followed on said cured resin layer (1) and it may laminate in one. And a cubic shape thing in which it comes to laminate two or more cured resin layer (1) - (n) in one is modeled by prescribed frequency (n times) repeating this process, without making it change, changing a pattern by which an optical exposure is carried out according to the target cubic shape.

[0076]Thus, a cubic shape thing obtained is picked out from a receiving container, and after removing an unreacted resin composition which remains on the surface, it washes if needed. As a detergent here Alcohol system organic solvents, such as isopropyl alcohol and ethyl alcohol, Thermosetting resin and a photo-setting resin of an organic solvent and hypoviscosity which are represented by ester system organic solvents, such as ketone system organic solvents, such as acetone and methyl ethyl ketone, and ethyl acetate, terpenes, and glycol ether system ester species can be mentioned.

[0077]To manufacture a good cubic shape thing of surface smoothness when washing, it can wash using said thermosetting resin or a photo-setting resin, and it is necessary to perform a

post cure by a heat exposure or optical exposure in this case according to a kind of hardening resin used for washing. Since the post cure can also stiffen an unreacted resin composition which it not only stiffens surface resin, but has remained inside a cubic shape thing, also when an organic solvent washes, it can perform a post cure.

[0078] Thus, a cubic shape thing obtained has a mechanical strength, high dimensional accuracy, etc., and is excellent also in heat resistance. The cubic shape thing concerned is excellent in morphological stability and property stability, and can be conveniently used also as a prototype for function confirmation, etc.

[0079] In order to raise surface intensity of a cubic shape thing, and heat resistance, after performing washing processing, it is preferred to use hard coat material of thermosetting or a photoresist. As this hard coat material, organic coat material which consists of an acrylic resin, an epoxy resin, silicone resin, etc., or an inorganic hard coat can be used, and these hard coat material is independent one sort, or can be used combining two or more sorts of things.

[0080]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is described, this invention is not limited to these examples.

The combination formula shown in <Example 1> table 1 is followed, and it is as a (A) ingredient (1,4-screw). [(3-ethyl-3-OKISETA nil methoxy) Methyl] EPOLEAD PB3600 which is the epoxy denaturation polybutadiene which are 90 weight sections and the (B) ingredient about benzene Nine weight sections, (C) The transparent liquid composition was obtained by teaching as an ingredient UVI-6974 (passage above-mentioned [made in Union Carbide and the contents]) 1 weight section, in an agitation vessel, and agitating at 60 ** for 1 hour.

According to the combination formula shown in <Examples 2-5> table 1, the transparent liquid resin composition was obtained like Example 1 except in addition to this having chosen the ingredient from (A) - (C) ingredient and that of a case as a combination ingredient.

[0081] According to the combination formula shown in the <comparative example 1-4> table 1, the transparent liquid resin composition (resin composition for comparison) was obtained like Example 1 except having chosen the ingredient of the display as a combination ingredient.

Each resin composition has the following features.

A Comparative example 1: (B) ingredient is not included.
3,4-epoxycyclohexylmethyl 3',4'-epoxy cyclohexane carboxylate is included instead of a Comparative example 2: (A) ingredient.

A Comparative example 3: (B) ingredient is not included.
Comparative example 4: They are epoxy / acrylic monomer hybrid type photo-setting resin constituent.

3 g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol was taught to the reaction vessel provided with the <comparative example 5> urethane acrylate type photo-setting resin constituent urethane

acrylate composition agitator as 3311 g of isophorone diisocyanate, 10g of dibutyltin dilaurate, and polymerization inhibitor. Next, 1730 g of hydroxyethyl acrylate was added, controlling temperature at 20 ** or less. After addition and after continuing churning at further ten to 20 ** for 1 hour, polyesterdiol "P-1010" (Made by Kuraray) 745g of the number average molecular weight 1000 which consists of 3-methyl-1,5-pentanediol and adipic acid was added maintaining at 40 to 50 ** temperature. Subsequently, after continuing churning at 50-60 ** for 5 hours, the reaction was terminated and the number average molecular weight obtained about 1680 urethane acrylate [U-1].

[0082] To the reaction vessel provided with the preparation agitators of a liquid resin composition, urethane acrylate [U-1] 36 weight sections, Tricyclodecane diyl dimethylene diacrylate was carried out as a reaction diluent by 18 weight sections, isobornyl acrylate 23 weight section, and AKUROIRU morpholine 16 weight section, agitation mixing of the 1-hydroxyphenyl ketone 7 weight section was carried out at 50-60 ** as a photoinitiator, and the transparent-liquid-resin constituent was obtained.

[0083]

[Table 1]

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(A)成分	90	75	70	63	58	99			75	
1,4-ビス(3-エチル-3-オキセニルメチル)エーゼン										
(B)成分	9	24	9	21	18	24				
エポキシ変性ポリブタジエン (エポリー P83600)										
(C)成分	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
UVI-6974										
3,4-エポキシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシクロヘキサニカル					20			75	24	49
ボキシルト										
1,4-ブタジオールジグリシジルエーゼン									21	
カプロラクタム変性トリメチロール					8				14	
トリメチロールブタジオリ				14	14				14	
1-ヒドロキシエニルブタジ				1	1					1
1,4-ブタジオール (B-1)										36
トリクロロベンジルメチルシラ										18
クビルト										23
トリメチロールブタジオリ										16

[0084] About each of the photo-setting resin constituent obtained by the <evaluation of resin

composition> examples 1-5, and the comparative examples 1-5, the hardenability of resin liquid, the toughness of a hardening film, and the modeling nature of the cubic shape thing were evaluated in accordance with the following valuation method. A result is shown in Table 2.

[Hardenability of resin liquid] The hardenability of resin liquid is a grade (the degree of hardening) of the polymerization reaction of a resin composition, and crosslinking reaction over the dose of light.

The degree of hardening affects the dynamics physical properties of a hardened material, for example, Young's modulus, the rate of bending flexibility, etc. That is, that a photoresist is good means that the dynamics physical properties of the hardened material obtained do not change even if irradiation light quantity changes. In this invention, it carried out by measuring the Young's modulus of the cured resin film produced under a different dose in evaluation of the hardenability of resin liquid.

Production of a specimen : (1) By applying a resin composition on a glass plate using an applicator, The 200-micrometer-thick coating film was formed, the surface of the coating film concerned was irradiated with ultraviolet rays using the conveyor hardening device (the product made from Eye Graphics; UB0311-00 type) equipped with a metal halide lamp, and the cured resin film was produced. The dose of ultraviolet rays was made into 100 mJ/cm² or 500 mJ/cm². From settling the produced cured resin film for 1 hour into the air-conditioned room of the temperature of 23 **, and 50% of relative humidity, the specimen was prepared and measurement was presented.

(2) Young's modulus measurement : Young's modulus was measured on with speed-of-testing 1 mm/min and a distance between the marked lines of 25 mm conditions about the specimen produced with each dose in the air-conditioned room of the temperature of 23 **, and 50% of relative humidity. The tension tester (the Shimadzu Corp. make, AUTOGRAFH AGS-1KND) performed measurement. [0085]Toughness of a hardening film] The toughness of a hardened material expresses the difficulty of breaking by the stress given from the outside.

There is elongation after fracture as the index. In this invention, evaluation of the toughness of a hardening film was performed by measuring the elongation after fracture of a cured resin film.

(1) By applying a resin composition on a glass plate using the creation applicator of a specimen, The 200-micrometer-thick coating film was formed, the surface of the coating film concerned was irradiated with ultraviolet rays using the conveyor hardening device equipped with a metal halide lamp (dose 500 mJ/cm²), and the exposure was stopped before hardening thoroughly. In this way, the semi-hardening resin film was produced. Subsequently, the semi-

hardening resin film was exfoliated from the glass plate, and it put on the release paper, and with the field which irradiated with ultraviolet rays first, it irradiated with the ultraviolet rays from the field of an opposite hand (dose 500 mJ/cm^2), and the cured resin film was produced.

[0086] By settling the created cured resin film for 24 hours into the air-conditioned room of the temperature of 23 **, and 50% of relative humidity, the specimen was created and measurement was presented.

(2) Elongation after fracture was measured with the aforementioned tension tester on with speed-of-testing 50 mm/min and a distance between the marked lines of 25 mm conditions in the air-conditioned room of the elongation-after-fracture measurement temperature of 23 **, and 50% of relative humidity.

[Modeling nature of a cubic shape thing] Evaluation of the modeling nature of a cubic shape

thing was performed by measuring the time which the dimensional accuracy of the cubic shape thing modeled from each resin liquid and modeling took.

Modeling of a cubic shape thing : (1) Using each of the resin composition prepared by Examples 1-5 and the comparative examples 1-5 with an optical shaping apparatus (trade name solid creator SCS-1000HD, Sony Corp. make). According to the following modeling conditions, the H type cubic shape thing shown in drawing 1 with the front view was modeled in both beams with a target dimension of this shaped object level on two pillars which constitute H, a section consists of one-side a square pillar it is [square pillar] a square it is [square] 6.4 mm, and the length of a pillar is [the length of a beam] 88.8 mm in 44.5 mm.

Other target dimensions are as a graphic display.

[0087] The modeled cubic shape thing carried out state adjustment by settling for 24 hours into the air-conditioned room of the temperature of 23 **, and 50% of relative humidity.

laser beam intensity: in a <modeling condition> (i) oil level -- 10-mW(ii) scan speed: -- in each resin composition, proper scan speed (iii) from which hardening depths are set to 0.15 mm -- thickness [of the cured resin layer to form] : -- number-of-times of 0.1mm(iv) lamination: --

measurement [of the dimensional accuracy of 445 times cubic-shape / (2) / thing] : -- in obtained H type cubic shape thing, The actual width A, B, and C of the cubic shape thing in each position of a of drawing 1, b, and c was measured to 0.01 mm using measurable slide callipers, and the dimensional accuracy of the cubic shape thing was evaluated from the difference of the dimension a for which it asked by following formula (i) and (ii), and B, and the difference of the sizes C and B.

[0088]

Difference in dimension of AB = (A-B) (i)

Difference in dimension of CB = (C-B) (ii)

(3) In the modeling time-measurement above-mentioned optical shaping apparatus, the time taken to model H type cubic shape thing of drawing 1 was measured.

[0089]
[Table 2]

	照射量 [樹脂液の硬化性] (mJ/cm ²)	ヤング率 (kg/mm ²)	硬化フイルムの 硬化率	硬化フイルムの 伸び(%)	[立体形状物の造 ABの寸法差 形性]	立体形状物 の寸法精度(mm)	造形時間(時間)	*：造形物のクリープ強度が低く、造形物が得られなかった。				
								8.1	8.5	9.0	8.5	8.5
1	112	115	17	17	-0.10	-0.09	-0.09	0.07	0.08	0.08	0.09	0.08
2		115	18	17	-0.09	-0.10	-0.09					
3		134	19	18	-0.09	-0.10	-0.09					
4		113	19	18	-0.10	-0.09	-0.09					
5		106	42	5	-	-	-					
1	17	25	63	13	-0.09	-0.15	-0.09	0.11	0.24	0.10	0.22	7.2
2	134	60	137	7	-0.07	-0.32	-0.07	0.10	0.10	0.10	0.10	0.65
3												
4												
5												
実施例								造形不可*				
比較例												

the hardenability of the resin liquid by the resin composition applied to the - examples 1-5 so that clearly from the result of Table 2 -- 100 and 500 mJ/cm² -- even if hardened with which dose, there was little change of the Young's modulus of the hardening film, and it was excellent in hardenability. High mechanical strength for more than 100kg/mm² and an optical solid modeling use with sufficient Young's modulus of the hardening film was obtained.

On the other hand, in the comparative example 1 which does not contain the (B) ingredient, the Young's modulus of the hardening film was small and sufficient hardenability for an optical solid modeling use and a mechanical strength were not obtained. In the comparative example 2 which does not contain (A), the Young's modulus of the hardening film was small like the comparative example 1, and sufficient hardenability for an optical solid modeling use and a mechanical strength were not obtained. In the comparative example 4 which are epoxy / acrylic monomer hybrid type photo-setting resin constituent, hardenability for an optical solid modeling use with it was not acquired. [low Young's modulus and] [sufficient in a low dose] - Toughness for 17 to 19% and an optical solid modeling use with the toughness of the hardening film by the resin composition concerning Examples 1-5 sufficient by elongation after fracture was acquired. On the other hand, when elongation after fracture did not use it in the comparative example 1 and did not use 7% and the (B) ingredient by the comparative example 3 5%, sufficient toughness for an optical solid modeling use was not acquired. Toughness sufficient in the comparative example 4 for 6% and an optical solid modeling use was not acquired.

- In the result of having modeled an example, a comparative example, and each photo-setting resin constituent for optical solid modeling, the time which Examples 1-5 and the comparative

example 5 which is urethane acrylate type photo-setting resin constituents take modeling the cubic shape thing of drawing 1 was 10 or less hours. On the other hand, in the comparative example 1, intensity of the resin hardened by the laser radiation generally called green strength was not able to model the target cubic shape thing low. It required for modeling according to the comparative examples 2 and 4 for 20 hours or more.

- Although the shaping material difference in dimension excelled [shaping material] in Examples 1-5 and the comparative examples 2 and 4 small was obtained in respect of dimensional accuracy, in the shaping material of the comparative examples 3 and 5, difference in dimension was large and sufficient dimensional accuracy for a Mitsuzo form use was not acquired.

[0090]

[Effect of the invention]According to the photo-setting resin constituent for optical solid modeling of this invention, modeling is completed for a short time, since cure shrinkage is small, dimensional accuracy is high, the outstanding photoresist promptly hardened by optical exposure can be obtained, and the cubic shape thing excellent in a mechanical strength, especially toughness can be obtained easily.

[Translation done.]